



(51) 国際特許分類 <b>H01L 33/00</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO97/26680</b>  (43) 国際公開日 1997年7月24日(24.07.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00056  (22) 国際出願日 1997年1月14日(14.01.97)  (30) 優先権データ 特願平8/7058 1996年1月19日(19.01.96) JP 特願平8/20854 1996年2月7日(07.02.96) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒571 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 石橋明彦(ISHIBASHI, Akihiko)(JP/JP) 〒593 大阪府堺市土師町986-7 Osaka, (JP) 伴雄三郎(BAN, Yuuzaburo)(JP/JP) 〒573-01 大阪府枚方市北山一丁目44-15 Osaka, (JP) 武石英見(TAKEISI, Hidemi)(JP/JP) 〒816 福岡県福岡市南区井尻五丁目26-50 Fukuoka, (JP) 上村信行(UEMURA, Nobuyuki)(JP/JP) 〒569 大阪府高槻市西冠三丁目14-10 Osaka, (JP)	衆 雅博(KUME, Masahiro)(JP/JP) 〒520-22 滋賀県大津市里七丁目18-3 Shiga, (JP) 木戸口勲(KIDOGUCHI, Isao)(JP/JP) 〒666-01 兵庫県川西市緑台四丁目6-40 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 山本秀策(YAMAMOTO, Shusaku) 〒540 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号 クリスタルタワー15階 Osaka, (JP)  (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。	
<p>(54)Title: <b>GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE AND PROCESS FOR PRODUCING GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR</b></p> <p>(54)発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子及び窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法</p> <div data-bbox="354 1312 1383 1705"><p>1 ... temperature 2 ... substrate cleaning 3 ... single crystal 4 ... polycrystalline GaN 5 ... first stage 6 ... second stage 7 ... third stage 8 ... GaN crystal 9 ... this invention 10 ... time</p></div> <p>(57) Abstract A process for producing gallium nitride compound semiconductor includes the steps of forming a polycrystalline nitride layer (11a) on a substrate (10) in a first temperature range, forming a nucleus layer (11b) composed of a gallium nitride single crystal on the nitride layer (11a) in a second temperature range, growing the nucleus layer (11b) in a third temperature range so that the crystals of the layer (11b) can grow in the direction parallel to the surface of the substrate (10), and can join to each other, and growing the nucleus layer (11b) in the direction perpendicular to the surface of the substrate (10) in a fourth temperature range.</p>		

(57) 要約

基板10の上に、第1の温度範囲で、窒化物多結晶層11aを形成する工程と、該窒化物多結晶層11aの上に、第2の温度範囲で、窒化ガリウム単結晶の核層11bを形成する工程と、第3の温度範囲で、該窒化ガリウム単結晶の核層11bの結晶が、該基板10の表面に平行な方向に互いにつなぐように、該窒化ガリウム単結晶の核層11bを成長させる工程と、第4の温度範囲で、該窒化ガリウム単結晶の核層11bを、該基板10の表面に垂直な方向に成長させる工程と、を包含する窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SS	スワジランド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TG	トーゴ
BV	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボワール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル	VN	ベトナム
DK	デンマーク	LI	スイス	RO	ルーマニア	YU	ユーゴスラビア

## 明 細 書

窒化ガリウム系化合物半導体発光素子  
及び窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法

5

## 技術分野

本発明は、青色領域から紫外領域で発光する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子、およびこの発光素子に用いられる窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法に関する。

10

## 背景技術

青色より短い波長領域で発光する発光素子は、フルカラーディスプレイや、高い密度で記録可能な光ディスク用光源として期待されている。このような発光素子に用いられる半導体として、 $ZnSe$ 等のII-VI族化合物半導体、 $SiC$ 、および $GaN$ 等のIII-V族化合物半導体が知られている。これらの半導体に対する研究は盛んになされている。最近、 $GaN$ や $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ 、以下 $InGaN$ とも略称する)等の化合物半導体を用いて、青色発光ダイオードが実現され、窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子は注目されている（特開平7-162038号公報）。

20

図19を参照しながら、従来の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を説明する。この発光素子は、サファイア（単結晶 $Al_2O_3$ ）基板100上に、 $GaN$ バッファ層101、 $n$ 型 $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ 、以下 $AlGaN$ とも略称する)クラッド層102、 $InGaN$ 活性層103、 $p$ 型 $AlGaN$ クラッド層104、および $p$ 型 $GaN$ コンタクト層105を順次積層した構造を備えている。

25  $p$ 型 $GaN$ コンタクト層105の上には、 $p$ 側電極（ $Au$ 電極）107が形成され、 $n$ 型 $AlGaN$ クラッド層102の一部露出部分上に、 $n$ 側電極（ $Al$ 電

極) 108が形成されている。

以下に、図20(a)～(d)を参照しながら、上記従来の発光素子に用いられる窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法を説明する。

窒化ガリウム系化合物半導体の形成に、一般的に、有機金属気相成長法(MOVPE法)や分子線エピタキシー法(MBE法)が用いられている。ここでは、例えば、MOVPE法を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体を形成する方法について説明する。

図20(a)に示されるようなサファイア(単結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )基板121を、不図示のMOVPE装置の反応炉に設置した後、600℃程度の温度で、有機金属のトリメチルガリウム(TMG)と、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を基板121上に供給する。キャリアガスは、水素である。このようにして、多結晶状態のGaN層122aを基板121上に堆積させる。

次に、GaN多結晶層122aの上に、GaN単結晶層を形成する。図2(b)は、GaN単結晶層の成長シーケンスを示す。以下に、この工程をより詳細に説明する。

Ga原料であるTMGの供給を停止し、基板121の温度を1000℃程度に昇温した後、再びTMGを基板上に供給する。これによって、図20(b)に示されるように、結晶軸に沿った配向性の高いGaN単結晶の核122bが形成される。このような温度(1000℃)で形成されるGaN単結晶の核122bの粒径の範囲は、約数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ である。

次に、基板温度を1000℃に維持しながら、TMG、 $\text{NH}_3$ の供給を続けると、図20(c)に示されるように、GaN単結晶の核122bは、主に2次元的に成長する。これによって、核122bは互いにつながって、図20(d)に示されるように、GaNの単結晶層122cが形成される。GaN多結晶層122aおよびGaN単結晶層122cが、GaNバッファ層122を構成する。

次に、GaNバッファ層122の上に、MOVPE法によって、不図示の他の

窒化ガリウム系半導体層を成長させる。

上記成長法によると、GaN単結晶層122cは、1000℃での1段階の結晶成長で形成される。

以下に、図21を参照しながら、図19の発光素子の製造方法を説明する。

- 5 図21に示されるように、サファイア基板100上に、上記方法によって、600℃でGaN多結晶層を堆積した後、その上にGaN単結晶層を1000℃で成長させ、GaNバッファ層101を形成する。

- その後、GaNバッファ層101の上に、窒化ガリウム系化合物半導体積層構造109を成長させる。より詳細に説明すると、まず、1000℃で、TMA  
10 (トリメチルアルミニウム)、TMG (トリメチルガリウム)、SiH<sub>4</sub> (モノシラン)、およびアンモニアを用いて、n型AlGaNクラッド層102を成長する。次に、基板温度を700℃までに降温し、TMI (トリメチルインジウム)、TMGおよびNH<sub>3</sub>を用いて、InGaN活性層103を成長させる。その後、再び基板温度を1000℃までに昇温し、TMA、TMG、Cp2Mg  
15 (シクロペンタジエニルマグネシウム) およびNH<sub>3</sub>を用いてp型AlGaNクラッド層104を成長させる。さらに、TMG、Cp2MgおよびNH<sub>3</sub>を用いて、p型GaNコンタクト層105を成長させる。

- 次に、図19に示されるように、n型AlGaNクラッド層102の一部が露出するまで、InGaN活性層103、p型AlGaNクラッド層104、およびp型GaNコンタクト層105を、プラズマ等を用いて、部分的にドライエッチングする。  
20

次に、p型GaNコンタクト層105上にp側電極(Au電極)107を形成し、n型AlGaNクラッド層102の一部露出部分上にn側電極(Al電極)108を形成する。

- 25 上記従来技術において、サファイア基板上に、1段階(1000℃)の結晶成長で、GaNバッファ層101を構成するGaN単結晶層を成長する方法では、

GaN単結晶層の高品質を図れない。すなわち、GaN単結晶層の電氣的、光学  
的および結晶構造的等のすべての性質を良好にすることはできない。

その理由は、次のようである。上記従来の方法によると、比較的高い温度（1  
000℃）で、GaN多結晶層122aの上にGaN単結晶の核122bを形成  
5するので、図20（c）に示されるように、GaN単結晶の核122bの配向性  
にばらつきを生じる。このため、最終的に得られるGaN単結晶層122cの構  
造は、図20（d）に示されるように、幾つかの異なる配向性を持った領域に分  
かれてしまう。

このように、GaN単結晶層122cの構造が異なる配向性を持った複数の領  
10域に分かれているので、GaN単結晶層122cとその上に形成される他の半導  
体単結晶層との界面に多数の欠陥が存在する。これらの欠陥において、電子やホ  
ールの非発光再結合が起こり、注入電流密度の高い発光素子を製造するのが困難  
である。

また、従来では、窒化物系化合物半導体発光素子の基板として用いられたサフ  
15アニア基板は絶縁性であるため、図19に示されるように、n型AlGaNクラ  
ッド層102、InGaN活性層103、p型AlGaNクラッド層104、お  
よびp型GaNコンタクト層105を、部分的にエッチング除去して、一部が露  
出しているn型AlGaNクラッド層102上に、n側電極108を形成する工  
程が必要であった。

20 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、  
(1)電氣的、光学的小および結晶構造的等の性質に優れた窒化ガリウム系半導体の  
製造方法を提供すること、および(2)n側電極を形成するための半導体積層構造  
の一部をエッチング除去する工程が不要であり、動作電圧の小さな窒化ガリウム  
系半導体発光素子を提供することにある。

25

発明の開示

本発明による窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法は、基板の上に、第1の温度範囲で、窒化物多結晶層を形成する工程と、該窒化物多結晶層の上に、第2の温度範囲で、窒化ガリウム単結晶の核層を形成する工程と、第3の温度範囲で、該窒化ガリウム単結晶の核層の結晶が、該基板の表面に平行な方向に互いにつながるように、該窒化ガリウム単結晶の核層を成長させる工程と、第4の温度範囲で、該窒化ガリウム単結晶の核層を、該基板の表面に垂直な方向に成長させる工程と、を包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

ある実施形態では、前記第2の温度範囲、前記第3の温度範囲および前記第4の温度範囲は、前記第1の温度範囲より高い。

10 ある実施形態では、前記第2の温度範囲は1000℃以下である。

ある実施形態では、前記第4の温度範囲は前記第3の温度範囲より高く、該第3の温度範囲は前記第2の温度範囲高い。

ある実施形態では、前記基板はサファイアから形成されている。

ある実施形態では、前記窒化物多結晶層は、窒化アルミニウムを含んでおり、  
15 ECR-CVDまたはECRスパッタ法で形成する。

ある実施形態では、前記窒化物多結晶層は、 $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) を含んでおり、MOVPE法で形成する。

本発明による窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方法は、炭化珪素基板の表面に、導電性を有する窒化アルミニウム層を形成する工程と、該窒化アルミニウム層の上部に、窒化ガリウム系化合物半導体積層構造体を形成する工程と、を  
20 包含しており、そのことにより上記目的が達成される。

ある実施形態では、前記炭化珪素基板の前記表面は、該炭化珪素基板の(0001)面から、第1の角度で[11-20]方向に傾斜している。

ある実施形態では、前記第1の角度は、約1°から18°までである。ある実施形態では、前記第1の角度は、約5°から12°までである。  
25

ある実施形態では、前記窒化アルミニウム層を形成する工程は、約800℃か

ら1200℃までの温度で行う。

ある実施形態では、前記窒化アルミニウム層は単結晶からなっている。

ある実施形態では、前記窒化アルミニウム層の上に、窒化ガリウム単結晶層を形成する工程をさらに包含する。

- 5      ある実施形態では、前記窒化アルミニウム層中に、不純物としてシリコンがドーピングされている。

本発明による窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、炭化珪素基板と、該炭化珪素基板の表面に形成された導電性を有する窒化アルミニウム層と、該窒化アルミニウム層の上に設けられた、窒化ガリウム系化合物半導体積層構造体と、を  
10      備えており、そのことにより上記目的が達成される。

ある実施形態では、前記炭化珪素基板の前記表面は、該炭化珪素基板の(0001)面から、第1の角度で[11-20]方向に傾斜している。

ある実施形態では、前記第1の角度は、約1°から18°までである。ある実施形態では、前記第1の角度は、約5°から12°までである。

- 15      ある実施形態では、前記積層構造体の上方に設けられた電極をさらに備えており、該積層構造体と該電極との間に、前記基板の導電型と反対の導電型を有する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) 層が設けられている。ある実施形態では、前記電極は白金から形成されている。

本発明による窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法は、基板上に設けられた、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < z \leq 1$ 、 $x+y+z=$   
20      1) 活性層を含む窒化ガリウム系化合物半導体積層構造体を備えたであって、第1の温度範囲で、該活性層を形成する工程と、該活性層の上に、Inの蒸発を抑制するためのGaNキャップ層を形成する工程と、該第1の温度範囲より高い第2の温度範囲で、該活性層に対して熱処理を行う工程と、を包含しており、その  
25      ことにより上記目的が達成される。

ある実施形態では、前記GaNキャップ層を形成する工程は、前記第1の温度



範囲で行う。

ある実施形態では、前記GaNキャップ層を形成する工程は、前記第1の温度範囲から前記第2の温度範囲まで昇温しながら行う。

5 ある実施形態では、前記GaNキャップ層の厚さは、約1nm以上10nm以下である。

ある実施形態では、前記第1の温度範囲は約500～800℃、前記第2の温度範囲は1000℃以上である。

本発明による窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、基板上に設けられた、 $Al_xGa_yIn_zN$  ( $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < z \leq 1$ 、 $x+y+z=1$ ) 活性層を含む窒化ガリウム系化合物半導体積層構造体を備えたであって、該活性層の上に、Inの蒸発を抑制するためのGaNキャップ層が形成されており、そのことにより上記目的が達成される。

前記GaNキャップ層の厚さは、約1nm以上10nm以下である。

15 本発明による窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、基板上に設けられた窒化ガリウム系化合物半導体積層構造体を備えたであって、該積層構造体は、活性層と、該活性層を挟む1対のp型クラッド層およびn型クラッド層とを備えており、該p型クラッド層のp型ドーパントとして炭素が用いられており、そのことにより上記目的が達成される。

20 ある実施形態では、前記活性層と前記p型クラッド層との間に、p型ガイド層が設けられており、該p型ガイド層のp型ドーパントとして炭素が用いられている。

#### 図面の簡単な説明

25 図1(a)～(d)は、本発明による窒化ガリウム系半導体の製造工程を示す図である。

図2(a)は本発明による結晶成長のシーケンス、図2(b)は従来技術によ

る結晶成長のシーケンスを示す図である。

図3(a)および図3(b)は、本発明の製造方法によって成長させたGa<sub>0.9</sub>N単結晶層の表面状態、図3(c)および図3(d)は、従来の製造方法によって成長させたGa<sub>0.9</sub>N単結晶層の表面状態を示す図である。

5 図4(a)は本発明の製造方法で成長させたInGa<sub>0.9</sub>N層の室温フォトルミネッセンス、図4(b)は従来の製造方法で成長させたInGa<sub>0.9</sub>N層の室温フォトルミネッセンスを示す図である。

図5(a)～(d)は、本発明による窒化ガリウム系半導体の製造工程を示す図である。

10 図6は、本発明による結晶成長のシーケンスを示す図である。

図7は、炭化珪素基板を用いる場合のAlGa<sub>0.9</sub>N層の表面ラフネスとAlの組成との関係を示す図である。

図8は、炭化珪素基板の傾斜角度とAlGa<sub>0.9</sub>N層の表面ラフネスとの関係を示す図である。

15 図9は、炭化珪素基板を用いる場合のAlGa<sub>0.9</sub>N層中のMgの取り込まれ率とAlの組成との関係を示す図である。

20 図10(a)は、(0001)ジャスト炭化珪素基板上に形成されたInGa<sub>0.9</sub>N/Ga<sub>0.9</sub>N/AlN多層膜の断面を示すTEM写真であり、図10(b)は、炭化珪素傾斜基板上に形成されたInGa<sub>0.9</sub>N/Ga<sub>0.9</sub>N/AlN多層膜の断面を示すTEM写真である。

図11は、本発明によるサファイア基板を用いた発光素子の構成を示す断面図である。

図12は、本発明による発光素子の製造するための結晶成長シーケンスを示す図である。

25 図13(a)は、本発明によるアンドープGa<sub>0.9</sub>Nキャップ層を用いた場合のInGa<sub>0.9</sub>N活性層/p型Ga<sub>0.9</sub>Nガイド層との界面、図13(b)は、従来のInGa<sub>0.9</sub>N

a N活性層／p型Ga Nガイド層との界面を示す図である。

図14は、本発明によるInGa N層の発光効率と熱処理の時間との関係を示す図である。

5 図15は、本発明によるアンドープGa Nキャップ層を形成するシーケンスを示す図であり、(a)は結晶成長中断がある場合、(b)は結晶成長中断がない場合を示す。

図16は、本発明による炭化珪素基板を用いた発光素子の構成を示す断面図である。

図17は、本発明による多重量子井戸型発光素子の構成を示す図である。

10 図18は、炭素(本発明によるドーパント)およびMg(従来のドーパント)が活性層への拡散を表す不純物のデプスプロファイルを示す図である。

図19は、従来のサファイア基板を用いた発光素子の構成を示す断面図である。

図20(a)～(d)は、従来の窒化ガリウム系半導体の製造工程を示す図である。

15 図21は、従来の発光素子の製造工程を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、本願明細書において、「窒化ガリウム系化合物半導体」とは、窒化ガリウム(GaN)のGaが部分的に他のⅢ族元素に置き換えられた半導体、例えば、 $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s}\text{N}$  ( $0 \leq s < 1$ ) および  $\text{Al}_t\text{Ga}_{1-t}\text{N}$  ( $0 \leq t < 1$ ) を含み、各構成原子の一部がドーパント原子等に置き換えられた半導体や、他の不純物が添加された半導体をも含むものとする。 $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s}\text{N}$  および  $\text{Al}_t\text{Ga}_{1-t}\text{N}$  は、それぞれ「InGa N」および「AlGa N」とも略称する。

25 また、本明細書では、「半導体発光素子」は、発光ダイオードや半導体レーザを含む。

(第1の実施形態)

図1および図2を参照しながら、本発明による窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法を説明する。より詳細に言えば、サファイア基板上にGaN単結晶層を形成する方法を説明する。なお、本実施形態では、結晶層の形成に有機金属気相成長法(MOVPE法)を用いる。

図1(a)～(d)は、本発明によるGaN単結晶層の成長方法を示す断面図である。図2(a)は、GaN単結晶層の成長シーケンスを示す。

まず、結晶成長を行うため、サファイア(単結晶 $Al_2O_3$ )C面基板10を不図示のMOVPE装置の反応炉内のサセプター上に設置し、真空排気した後、70 Torrの水素雰囲気において、1050℃で15分間加熱することによって、基板10の表面に対してクリーニング処理を施す。

次に、図2(a)に示されるように、基板を600℃程度まで冷却した後、トリメチルガリウム(TMG)を20  $\mu$ モル/分、アンモニアを2.5L/分、およびキャリア水素を2L/分程度供給して、図1(a)に示されるような多結晶状態のGaN層(GaN多結晶層)11aを50nm堆積させる。GaN多結晶層11aを堆積する温度範囲(第1の温度範囲)は、500～600℃程度であることが好ましい。

次に、GaN多結晶層11a上に良好なGaN単結晶層を形成するために、下記のような3段階の結晶成長工程を行う。

第1段階は、GaN単結晶の核層を形成する工程である。TMGの供給のみを停止し、基板温度を950℃程度まで昇温した後、図1(b)に示されるように、TMGを20  $\mu$ モル/分供給し、GaN単結晶の核層11bを堆積させる。950℃でのGaN単結晶の核層11bの形成時間は、約3分である。GaN単結晶の核層11bを形成する温度範囲(第2の温度範囲)は、700℃以上、1000℃以下であることが好ましい。700℃より低いと、アンモニアは十分に分解できない。1000℃より高いと、GaN多結晶層11aの単結晶化が進み、G

a N多結晶層 11 a の表面に凹凸が形成してしまう。このため、G a N多結晶層 11 a の上に、表面の平坦性が高いG a N単結晶の核層 11 b が成長できない。このことについて、以下により詳細に説明する。本発明によって形成されるG a N単結晶の核層 11 b の結晶粒径の範囲は、約数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ である。

- 5      次に、第2段階の結晶成長を行う。この工程において、上記第1段階に続いて、TMGを供給しながら基板温度を950℃から1050℃程度まで（第3の温度範囲）昇温（昇温時間：2分）し、この温度を3分間維持する。

- 10      次に、第3段階の結晶成長を行う。この工程において、上記第2段階に続いて、TMGを供給しながら基板温度を1050℃から1090℃程度まで（第4の温度範囲）昇温し（昇温時間：2分）、この温度を約60分間維持する。

- 15      上記第2および第3段階の工程によって、第1段階で形成されたG a N単結晶の核層 11 b は、図1（d）に示されるように、G a N単結晶層 11 c に成長する。G a N単結晶層 11 c の厚さは、0.1 $\mu\text{m}$ 以上5 $\mu\text{m}$ 以下程度である。よい結晶性を得るために、第2および第3段階の成長温度（1050℃および1090℃）を、1000℃以上、1200℃以下に設定することが好ましい。

最後に、TMGの供給のみを停止し、アンモニアと水素の混合雰囲気、基板を室温まで冷却する。

- 20      上記のように、G a N多結晶層 11 a 上に、G a N単結晶層 11 c が形成される。G a N多結晶層 11 a およびG a N単結晶層 11 c が、G a Nバッファ層 11 を構成する。このG a Nバッファ層 11 の上に、発光するための窒化ガリウム系半導体積層構造体が堆積される。本実施形態において、バッファ層 11 を構成する多結晶層としてG a Nが用いられるが、G a Nの代わりに、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （ $0 < x \leq 1$ ）が用いられてもよい。

- 25      本発明の重要な点は、G a N単結晶層 11 c を形成するのに、複数段階（3段階）の成長工程で結晶成長を行うことにある。これによって、高い品質のG a N単結晶層 11 c が得られる。

GaN単結晶層11cの形成機構について、以下に、より詳細に説明する。

本発明によると、GaN多結晶層11a上に、上記第1段階において、比較的  
低い温度、すなわち1000℃より低い温度（950℃）で、GaN単結晶の核  
層11bを堆積させる。このような低い堆積温度を用いることによって、GaN  
5 単結晶の核層11bの核は、大きさが小さく、基板全面に緻密に形成できる。こ  
のため、GaN単結晶の核層11bの表面の平坦性が上がる。また、堆積温度が  
低いため、GaN単結晶の核層11bの結晶の配向性は低く、多方向に向いてい  
る。

上記第2段階（1050℃）において、GaN単結晶の核層11bの核のうち、  
10 基板10の表面の配向性を持った核は、図1（c）に示されるように、特に、基  
板10の表面に平行な方向に2次元的に大きく成長する。この結果、隣接する配  
向性の低い核も取り込まれて、核が基板10の表面に平行な方向に2次元につ  
ながって、配向性の高いGaN単結晶の核層が形成される。すなわち、様々な方  
向にランダムに配向していたGaN単結晶の核層11bの核結晶が、基板10の  
15 表面に平行な方向に沿って、同一の方向に配向するように成長する。

上記第3段階において、より高い温度（1090℃）で結晶成長を進行させ  
ると、図1（d）に示されるように、基板10の表面に平行な方向において配向性  
の高いGaN単結晶の核層11cは、基板10の表面に垂直な方向に成長する。  
すなわち、基板10の表面の配向性に沿って、C軸に強く配向したGaN単結晶  
20 層11cが、基板10上の広い範囲で形成される。このように形成されたGaN  
単結晶層11cは、高い表面平坦性を有する。

本実施形態によって形成されるGaN単結晶層11cの結晶性を評価するた  
めに、2結晶X線回折における回折ピーク半値全幅を測定した。GaN単結晶層1  
1cの結晶は、3分という半値全幅を示す。一方、従来の1段階（1000℃）  
25 の結晶成長法によって形成されるGaN単結晶層の結晶は、5分という高い値の  
半値全幅を有する。このことから、本実施形態によると、結晶性に優れた良好な

GaN単結晶層が得られることが分かる。

さらに、光学顕微鏡を用いて、本実施形態によって形成されるGaN単結晶層11cの表面の写真を撮って、その平坦性について調べた。その結果は、図3(a)および(b)に示されている。図3(c)および(d)は、比較例として、  
5 従来技術によって得られたGaN単結晶層の表面状態を示す。図3(a)および(c)は、GaN単結晶層の平面図である。図3(b)および(d)は、それぞれ図3(a)および(c)の線3B-3Bおよび線3D-3Dに沿った断面の状態を示す。

従来技術によると、GaN単結晶層の表面において、ほぼ発光素子サイズの3  
10 00  $\mu\text{m}$ の距離の範囲で、凹凸が観測される(図3(c))。また、図3(d)から分かるように、GaN単結晶層の表面のラフネスは、およそ100オングストロームである。GaN単結晶層の表面の平坦性が悪いため、その上に急峻な界面を有する窒化ガリウム系半導体多層膜を堆積させるのは困難である。

これに対して、本実施形態によると、図3(a)に示されるように、均一で平  
15 坦な表面を有するGaN単結晶層が得られる。また、図3(b)から分かるように、本実施形態によって得られたGaN単結晶層11cに対して、表面凹凸を検出できない。測定に用いた光学顕微鏡の調査限界は50オングストロームであるため、本実施形態によって得られたGaN単結晶層11cの表面のラフネスは、50オングストローム以下であると推定した。本実施形態によると、GaN単結  
20 晶層11cの表面は優れた平坦性を示すので、その上に、良好な結晶性および急峻な界面を有する窒化ガリウム系半導体多層膜を形成することができる。

本実施形態によって得られるGaN単結晶層11cの上に、MOVPE法によって、InGaN層を含む窒化ガリウム系半導体多層膜を堆積し、その室温フォトルミネッセンスを観測した。観測結果は、図4(a)に示される。図4(a)  
25 から分かるように、410nm付近に、バンド端発光のみが現れている。このことは、高い品質を有する窒化ガリウム系半導体多層膜が形成されていることを示

す。

図4(b)は、従来技術によってGaN単結晶層を形成し、その上に、InGa  
aN層を含む窒化ガリウム系半導体多層膜を堆積した場合、室温フォトルミネ  
5      センスを観測した結果を示す。この図から分かるように、410nm付近のバン  
ド端発光に加え、550nm付近に欠陥に起因すると考えられる深い準位からの  
発光が観測される。これは、InGaN層の品質が低下したためである。

(第2の実施形態)

図5および6を参照しながら、本発明の第2の実施形態として、SiC基板2  
10上にGaN単結晶層を形成する方法を説明する。

10      本実施形態において、基板210の材料として、6H構造を有するSiCが用  
いられている。SiC基板210は、窒素がドーピングされており、n型導電性を有  
する。SiC基板210は、(0001)面から3.5度程度[11-20]方  
向に傾斜している。本願明細書において、このような基板を「傾斜基板」または  
「オフ基板」(misoriented substrate)と称する。

15      また、本実施形態では、基板210上に、GaN単結晶層を形成するための多  
結晶層の堆積に、電子サイクロトロン共鳴CVD法(ECR-CVD法)または  
電子サイクロトロン共鳴スパッタ法(ECRスパッタ法)を用いる。なお、多結  
晶層を形成する材料として、AlNを用いる。

20      図5(a)～(d)は、本発明によるGaN単結晶層の成長方法を示す断面図  
である。図6は、GaN単結晶層の成長シーケンスを示す。

まず、結晶成長を行うため、炭化珪素基板210を不図示のECR-CVDま  
たはECRスパッタ装置の反応炉内のサセプター上に設置し、真空排気した後、  
70Torrの水素雰囲気において、1050℃で15分間加熱することによっ  
て、基板210の表面に対してクリーニング処理を施す。

25      次に、図6に示されるように、基板210を200℃程度まで冷却した後、固  
体Al(純度6N)と窒素ガスとをECR-CVDまたはECRスパッタの反応



炉内に供給する。ECR-CVDまたはECRスパッタの反応炉内の圧力は、  
1×10<sup>-3</sup>Torrである。次に、2.45GHz、500Wのマイクロ波をか  
け、図5(a)に示されるように、多結晶状態のAlN層(AlN多結晶層)2  
11aを50nm程度堆積させる。このように得られるAlN多結晶層211a  
5の結晶粒子のサイズの範囲は、数Å~数千Å程度である。

次に、AlN多結晶層211aを堆積した基板210を、MOVPE装置の反  
応炉内に設置し、アンモニアと水素の混合雰囲気中で1000℃程度で10分間  
熱処理する。GaN多結晶層211aの導電性を高めるために、熱処理の温度を  
約800℃以上1200℃以下に設定するのが好ましい。この処理によって、図  
10 5(b)に示されるように、AlN多結晶層211aのC軸配向性を向上させる。

次に、AlN多結晶層211a上に良好なGaN単結晶層を形成するために、  
第1の実施形態で説明した3段階の結晶成長工程とほぼ同様な工程を行う。より  
詳細に説明すると、次のようである。

第1段階において、基板温度を1000℃に維持し、水素ガスをキャリアガス  
15 として、TMGとアンモニアを供給する。これにより、図5(c)に示されるよ  
うに、AlN多結晶層211aの上に、C軸配向性の強いGaN単結晶の核層2  
11bを形成する。GaN単結晶の核層211bの形成時間は、約2分である。

第2段階において、基板温度を1050℃程度まで昇温し、GaN多結晶層2  
11aを成長させる。第3段階において、基板温度を1090℃程度まで昇温し、  
20 GaN多結晶層211aをさらに成長させ、図5(d)に示されるように、GaN  
単結晶層211c(厚さ:0.1μm~5μm程度)が形成される。第2段階お  
よび第3段階におけるMOVPE法による他の結晶成長条件は、第1の実施形態  
のそれと同様である。

AlN多結晶層211aおよびGaN単結晶層211cが、バッファ層211  
25 を構成する。このバッファ層211の上に、発光するための窒化ガリウム系半導  
体積層構造が堆積される。

ECR-CVDまたはECRスパッタ法を用いて、AlN多結晶層211aを堆積させるのは、次の利点を有する。ECR-CVDまたはECRスパッタ法によると、AlN多結晶層211aを200℃という低い温度で堆積できる。一方、MOVPE法によると、窒素の原料であるアンモニアが分解しないため、AlN多結晶層は200℃では堆積できない。

本実施形態において、ECR-CVDまたはECRスパッタ法を用いて、AlN多結晶層211aを200℃程度の温度で形成するので、AlN多結晶層211aの結晶粒子のサイズ（数Å～数千Å）が小さい。このような小さなサイズを有する結晶粒子に対して熱処理を行い、AlN多結晶層211aの配向性を向上させることによって、AlN多結晶層211aの上に、高い密度および高い配向性を有するGaN単結晶の核を形成できる。一方、MOVPE法による温度（600℃程度）で堆積したAlN多結晶層を用いた場合は、上記ECR-CVDまたはECRスパッタ法を用いる場合に比べて、AlN多結晶層の上に、高い密度および高い配向性を有するGaN単結晶の核を形成するのが困難である。本発明によると、約150～250℃の範囲の温度であれば、多結晶層として十分に機能するAlN多結晶層211aが堆積できる。上記説明では、基板として炭化珪素が用いられているが、炭化珪素の代わりに、サファイアが用いられてもよい。

本実施形態によって形成されたGaN単結晶層211cの結晶性を評価するために、2結晶X線回折における回折ピーク半値全幅を測定した。GaN単結晶層211cは、3分という2結晶X線回折の半値全幅を示す。このことから、本実施形態によって、表面がきわめて平坦で高い品質のGaN単結晶層211cが得られることがわかる。

以下に、基板210として、SiC傾斜基板を用いる理由について説明する。本実施形態では、(0001)面から[11-20]方向に3.5度傾斜するように研磨したn型SiC基板が用いられている。これによって、SiC基板上に、特にAlGaN混晶を堆積する場合、AlGaN混晶の表面の平坦性が向上する。

なお、(0001)面から[1-100]方向に3.5度傾斜するように研磨したn型SiC基板を用いても、上記と同様な効果が得られる。

図7は、SiC傾斜基板上に堆積されたAlGaIn層の表面のラフネスと、AlGaIn中のAlの組成との関係を示す。横軸は、AlGaIn中のAlの組成を示し、縦軸は、AlGaIn層の表面のラフネスを示す。図7において、点線は、(0001)ジャスト基板を用いた場合を示す。本願明細書において、「(0001)ジャスト基板」とは、(0001)面からいずれの方向にも傾斜していない基板を指す。図7における実線は、(0001)面から[11-20]方向に3.5度傾斜している基板を用いた場合を示す。縦軸に対応する値が大きくなればなるほど、AlGaInの表面のラフネスが大きくなり、表面の平坦性に欠けることを示す。図7から分かるように、傾斜基板を用いる場合、Alの組成が30%程度までに大きくなっても、AlGaIn層の表面の平坦性は劣らない。

図8は、AlGaIn層の表面ラフネスと基板の傾斜角度との関係を示す。AlGaIn層の表面ラフネスは、横軸に示される。傾斜角度は、基板が(0001)面から[11-20]方向に傾斜する角度を指し、図8の縦軸に示される。

図8に示されるように、AlGaInの表面ラフネスは、傾斜角度が高くなるに従って小さくなる。図8から分かるように、傾斜角度が約1度から18度までの範囲で、AlGaIn層の表面は、平坦性が保たれる。

基板の傾斜角度が約5度から15度までの範囲で、以下に説明するAlGaInへのp型ドーパントの取り込まれ率も向上する。

p型AlGaIn層を作製する際、(0001)ジャスト基板が用いられる場合、Al組成の増加にともなって、p型ドーパントであるMgの取り込まれ率が低下し、素子の抵抗が高くなるということが本願発明者によってわかった。本実施形態によると、傾斜基板を用いることによって上記問題は解決できる。

図9は、炭化珪素傾斜基板を用いる場合の、ドーパントであるMgのAlGaIn層への取り込まれ率とAlGaInのAl組成との関係を示す。横軸は、AlG

a NのA l組成を示し、縦軸は、M gのA l G a N層への取り込まれ率を示す。  
図9に示されるように、傾斜基板を用いる場合のA l G a NへのM gの取り込まれ率は、ジャスト基板を用いる場合のA l G a NへのM gの取り込まれ率より高い。

- 5 さらに、図9から分かるように、A l組成が増加するに従って、ジャスト基板を用いる場合のM gの取り込まれ率は低下するが、傾斜基板を用いる場合のM gの取り込まれ率は低下しない。この傾向は、ドーパントにM gを用いた場合に限らず、ドーパントとして、Z n、C、C aを用いても同様である。

10 このように、本実施形態によると、窒化ガリウム系半導体中のp型ドーパントの濃度を高くできるので、発光素子の動作電圧を低減することが可能となる。

本実施形態では、傾斜基板が用いられているが、その代わり、(0001)ジャスト基板が用いられてもよい。この場合、バッファ層を構成する多結晶層としてn型A l N層を用いることによって、抵抗を小さくし、発光素子の動作電圧を低減できる。

- 15 傾斜基板を用いるもう1つの利点として、基板上に形成されるI n G a N活性層付近での結晶欠陥が低減できる。

図10(a)は、(0001)ジャスト炭化珪素基板上に形成されたI n G a N/G a N/A l N多層膜の断面を示すTEM(透過形電子顕微鏡、transmission electron microscopy)写真である。図10(b)は、(0001)面から3.5度で[11-20]方向に傾斜する炭化珪素基板上に形成されたI n G a N/G a N/A l N多層膜の断面を示すTEM写真である。

- 20 図10(a)に示されるように、ジャスト基板が用いられる場合、G a N膜中の結晶欠陥部分(枝状の模様)は、基板の表面に垂直な方向(C軸方向)に沿って存在し、I n G a N層まで至っている。一方、図10(b)に示されるように、  
25 傾斜基板が用いられる場合、G a N膜中の結晶欠陥部分は、C軸方向に垂直な方向に曲がるように存在する。このため、I n G a N層付近における欠陥の量が低

減される。これは、傾斜基板の表面のステップによって、結晶の格子緩和が起こるからであると考えられる。

第1および第2の実施形態で説明した窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法は、発光素子の製造に限定されることなく、受光素子の製造にも適用できる。

5 (第3の実施形態)

図11および12を参照しながら、上記第1および第2の実施形態で説明した窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法を説明する。本実施形態において、基板の材料として、サファイアが用いられている。なお、結晶層の形成にMOVPE法を用いる。図12  
10 は、結晶層の成長シーケンスを示す。

まず、結晶成長を行うため、サファイア（単結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）C面基板10を不図示のMOVPE装置の反応炉内のサセプター上に設置し、真空排気した後、 $70\text{ Torr}$ の水素雰囲気において、 $1050^\circ\text{C}$ で15分間加熱することによって、基板10の表面に対してクリーニング処理を施す（図12の①）。

15 次に、基板10を $600^\circ\text{C}$ まで冷却した後、アンモニアを $2.5\text{ L/分}$ の流量で1分供給し、基板10の表面を窒化する（図12の②）。その後、図11に示されるように、トリメチルガリウム（TMG）を $20\text{ }\mu\text{mol/分}$ 、アンモニアを $2.5\text{ L/分}$ 、およびキャリア水素を $2\text{ L/分}$ 程度供給して、多結晶状態のGaN層（GaN多結晶層）11aを $50\text{ nm}$ 程度堆積させる（図12の③）。

20 次に、GaN多結晶層11a上に良好なGaN単結晶層を形成するために、上記第1および第2の実施形態で説明した3段階の結晶成長工程を行う（図12の④）。すなわち、TMGの供給のみを停止し、基板温度を $950^\circ\text{C}$ まで昇温した後、TMGを $20\text{ }\mu\text{mol/分}$ 供給し、GaN単結晶の核層を堆積させる（第1段階）。次に、TMGを供給しながら基板温度を $950^\circ\text{C}$ から $1050^\circ\text{C}$ および  
25  $090^\circ\text{C}$ 程度まで段階的に昇温して、GaN単結晶層11cを成長する（第2および第3段階）。GaN多結晶層11aおよびGaN単結晶層11cが、図11

に示されるGaNバッファ層11を構成する。

次に、モノシラン（水素ベース50ppm）を10cc/分、トリメチルアルミニウム（TMA）を2μmol/分追加して供給し、n型AlGaNクラッド層12を堆積させる（図12の⑤）。

- 5      次に、TMG、TMAおよびモノシランの供給のみを停止し、アンモニアと水素の混合雰囲気中で、基板温度を700℃に降温して基板温度が一定になった後、トリメチルインジウム（TMI）を200μmol/分、TMGを20μmol/分供給して、InGaN混晶からなる活性層13を10nm堆積させる（図12の⑥）。InGaN活性層13を形成する温度の範囲は、500℃以上800℃以下であればよい。活性層は、 $Al_xGa_yIn_zN$  ( $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < z \leq 1$ 、 $x+y+z=1$ ) から形成されてもよい。
- 10

- 次に、TMIの供給のみを停止し、TMGとアンモニアとの流量をそのまま維持し、アンドープGaNキャップ層（InGaN活性層の蒸発抑制層）30を1nm程度堆積させる（図12の⑦）。このとき、TMGの流量を変化させてもよい。
- 15

次に、TMGの供給も停止し、アンモニアと水素の混合雰囲気中で、基板温度を1000～1090℃程度まで昇温し、10分間熱処理を行う（図12の⑧）。

- 次に、TMA、TMGを上記の流量と同じ流量で、さらにシクロペンタジエニルマグネシウム（Cp2Mg）を0.1μmol/分供給して、p型AlGaNクラッド層14を堆積させる（図12の⑨）。その後、TMAの供給のみを停止し、p型GaNコンタクト層15を堆積させる（図12の⑩）。次に、TMGおよびCp2Mgの供給を停止し、基板温度を600℃に降温した後、再びTMG、TMIおよびCp2Mgを供給して、p型 $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ ) からなる中間層31（厚さ：0.01μm～1μm程度）を堆積させる（図12の⑪）。p型InGaN中間層31のバンドギャップが小さいので、p型InGaN中間層31とその上に形成されるp型電極（Pt）との間のショットキー障壁を低減す
- 20
- 25

ることができ、大幅に抵抗を低減することができる。

次に、アンモニアと水素の混合雰囲気、基板を500℃まで冷却した後、アンモニアの供給を停止し、水素雰囲気中で5分間熱処理を行う（図12の㉔）。

最後に、公知の技術を用いて、n型AlGa<sub>N</sub>クラッド層12、InGa<sub>N</sub>活性層13、アンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30、p型AlGa<sub>N</sub>クラッド層14、  
5 p型Ga<sub>N</sub>コンタクト層15、およびp型InGa<sub>N</sub>中間層31を、部分的にエッチング除去して、一部が露出しているn型AlGa<sub>N</sub>クラッド層12上に、n型電極(A1)18を形成する。また、p型InGa<sub>N</sub>中間層31上に、p側電極(Pt)17を形成する。

10 図13(a)に示されるように、InGa<sub>N</sub>活性層13とp型AlGa<sub>N</sub>クラッド層14との間にp型Ga<sub>N</sub>ガイド層33、InGa<sub>N</sub>活性層13とn型AlGa<sub>N</sub>クラッド層12との間にn型Ga<sub>N</sub>ガイド層32が形成されてもよい。

以下に、アンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30を形成する理由を説明する。

15 InGa<sub>N</sub>活性層13上にアンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30を設けることによって、InGa<sub>N</sub>活性層13から蒸気圧の数桁高いInが再蒸発することを抑制することができる。本実施形態のように、InGa<sub>N</sub>活性層13の堆積温度と同じ温度、すなわち、700℃でアンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30を数原子層(1nm程度)堆積することによって、図13(a)に示されるように、急峻な活性層/ガイド層界面が実現できる。

20 図13(b)は、従来によるアンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30が形成されていない場合の、InGa<sub>N</sub>活性層103と、InGa<sub>N</sub>活性層103を挟むn型ガイト層132およびp型ガイト層133との断面を示す。図13(b)に示されるように、InGa<sub>N</sub>活性層103とp型Ga<sub>N</sub>ガイド層133との間の界面は、急峻な界面ではなく、平坦性を欠けている。

25 さらに、アンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30を形成することによって、Inを効果的にInGa<sub>N</sub>活性層中に混入させることができる。InGa<sub>N</sub>活性層13は、

700℃という低い温度で堆積するので、InGa<sub>N</sub>活性層13の配向性等の結晶性が悪い。本実施形態のように、700℃の低温でIn再蒸発抑制層（アンドープGa<sub>N</sub>キャップ層）30をInGa<sub>N</sub>活性層13上に設けることによって、基板温度を1090℃に昇温し、InGa<sub>N</sub>活性層13に対して十分に熱処理を行うことができる。これによって、InGa<sub>N</sub>活性層13の配向性を向上できる。

図14は、InGa<sub>N</sub>活性層13の室温フォトルミネッセンス強度と、InGa<sub>N</sub>活性層13に対する熱処理時間との関係を示す。熱処理時間の増加に伴って、発光強度は約1桁増大し、発光効率が著しく向上することが確認される。

上記説明では、図15（a）に示されるように、500～800℃程度の温度で、アンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30を形成した（⑦）後、一旦TMGの供給を停止し、すなわち、結晶成長を停止してから、基板温度を1000～1090℃程度まで昇温し熱処理を行った。この代わりに、図15（b）に示されるように、500～800℃程度の温度で、InGa<sub>N</sub>活性層13を形成した（⑥）後、TMIのみの供給を停止すると同時に、基板温度を1000～1090℃まで昇温してもよい。すなわち、昇温しながらアンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30を成長させる。

アンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30の厚さは、10nm以下であればよい。アンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30の厚さのより好ましい範囲は、1～3nm程度である。アンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30の厚さが小さすぎる（1nm以下）と、十分にInの蒸発を抑制できない。アンドープGa<sub>N</sub>キャップ層30の厚さが大きすぎる（3nm）と、デバイスの直列抵抗が高くなり、発光を得るために、十分な電流が供給できない。なお、Ga<sub>N</sub>キャップ層30は、InがInGa<sub>N</sub>活性層13からの蒸発を抑制することさえできれば、不純物でドーパされていてもよい。

#### 25 （第4の実施形態）

以下に、図16を参照しながら、第4の実施形態として窒化ガリウム系化合物



半導体発光素子を説明する。本実施形態では、基板410の材料として、サファイアを用いずに、6H構造を有する炭化珪素(SiC)が用いられている。SiC基板410は、窒素がドーピングされており、n型導電性を有する。SiC基板410は、(0001)面から3.5度で[11-20]方向に傾斜している。SiC基板410は、(0001)面から[1-100]方向に3.5度傾斜していても、同様な効果が得られる。

図16は、本実施形態の半導体発光素子の断面を模式的に示す。この半導体発光素子は、図16に示されるように、炭化珪素基板410と、基板410の上に形成されたAlNバッファ層411と、バッファ層411の上に設けられた半導体積層構造体419と、半導体積層構造体419上に形成されたp型InGaN中間層31と、発光に必要な電流(駆動電流)を供給するための一対の電極417および418を備えている。

半導体積層構造体419は、バッファ層411に近い側から順番に、n型AlGaNクラッド層12、n型GaNガイド層32、InGaN活性層13、p型GaNガイド層33、p型AlGaNクラッド層14、およびp型GaNコンタクト層15を含んでいる。

次に、上記窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法を説明する。本実施形態において、バッファ層411が良好な導電性を有するように、上記第1および第2の実施形態で説明したバッファ層の形成方法と異なる方法でバッファ層411を堆積させる。本実施形態では、基板410上に、半導体結晶層の堆積に有機金属気相成長法(MOVPE法)を用いる。

まず、結晶成長を行うため、6H炭化珪素基板410を不図示のMOVPE装置の反応炉内のサセプター上に設置し、真空排気した後、70 Torrの水素雰囲気において、1050℃で15分間加熱することによって、基板410の表面に対してクリーニング処理を施す。

次に、基板温度を1000℃まで降温した後、アンモニアを2.5L/分の流

量で1分供給し、基板410の表面を窒化する。その後、図16に示されるように、トリメチルアルミニウム（TMA）を10 $\mu$ モル/分、アンモニアを2.5 L/分、モノシラン（水素ベース50 ppm）を10 cc/分、およびキャリア水素を2 L/分程度供給して、n型AlNバッファ層411を200 nm程度堆積させる。

5 バッファ層411をn型にすることによって、基板410の裏面にn側電極を設けても、電気抵抗は高くない。なお、n型AlNバッファ層411は、1000 $^{\circ}$ C程度の高温で堆積したので、結晶欠陥が少なくほぼ単結晶となっており、良好な導電性を有する。n型AlNバッファ層411を堆積させる温度の好ましい範囲は、800 $^{\circ}$ C以上1200 $^{\circ}$ C以下である。堆積温度が800 $^{\circ}$ Cより低いと、n型AlNバッファ層411の配向性が悪くなり、よい結晶性が得られない。堆積温度が1200 $^{\circ}$ Cより高いと、AlおよびNの再蒸発に起因して、n型AlNバッファ層411の結晶性が劣る。

10 AlNバッファ層411の上に、第2の実施形態で説明した方法を用いて、GaN単結晶層を形成してもよい。この場合、AlNバッファ層とGaN単結晶層とがバッファ層411を構成する。

次に、トリメチルアルミニウム（TMA）の供給量を2 $\mu$ モル/分に変更すると同時に、モノシラン（水素ベース50 ppm）を10 cc/分、トリメチルガリウム（TMG）を20 $\mu$ モル/分追加して供給し、n型AlGaNクラッド層12を堆積させる。

20 次に、TMAの供給のみを停止し、n型GaNガイド層32を堆積させる。その後、TMG、モノシランの供給のみを停止し、アンモニアと水素の混合雰囲気中で、基板温度を700 $^{\circ}$ Cに降温して、基板温度が一定になった後、トリメチルインジウム（TMI）を200 $\mu$ モル/分、TMGを20 $\mu$ モル/分供給して、InGaN混晶からなる活性層13を10 nm堆積させる。InGaN活性層13を形成する温度の範囲は、500 $^{\circ}$ C以上800 $^{\circ}$ C以下であればよい。活性層は、

$Al_xGa_yIn_zN$  ( $0 < x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 < z \leq 1$ ,  $x+y+z=1$ ) から形成されてもよい。

次に、TMIの供給のみを停止し、TMGとアンモニアとの流量をそのまま維持し、アンドープGaNキャップ層（InGaN活性層の蒸発抑制層）30を1  
5 nm程度堆積させる。このとき、TMGの流量を変化させてもよい。

InGaN活性層13を堆積させる後に、アンドープGaNキャップ層30を形成する理由は、次のようである。アンドープGaNキャップ層30を設けることによって、InGaN活性層13から蒸気圧の数桁高いInが再蒸発することが抑制できる。本実施形態のように、InGaN活性層13の堆積温度と同じ温  
10 度、すなわち、700℃でアンドープGaNキャップ層30を数原子層（1 nm）程度堆積することによって、活性層と後で形成されるガイド層との間に急峻な界面が実現できる。

次に、TMGの供給も停止し、アンモニアと水素の混合雰囲気、基板温度を1000～1090℃程度まで昇温し、10分間熱処理を行う。InGaN活性  
15 層13は、700℃程度の低温で堆積したため、配向性等の結晶性が悪い。この熱処理は、InGaN活性層13の配向性を上げるためである。本実施形態のように、700℃の低温でIn再蒸発抑制層（アンドープGaNキャップ層）30をInGaN活性層13上に設けることによって、基板温度を1000℃に昇温した後、InGaN活性層13に対して充分に熱処理を行うことができる。これ  
20 によって、InGaN活性層13の配向性は向上できる。

図14は、InGaN活性層13の室温フォトルミネッセンス強度と、InGaN活性層13に対する熱処理時間との関係を示す。熱処理時間の増加に伴って、発光強度は約1桁増大し、発光効率が著しく向上することが確認される。

次に、TMGを20  $\mu$ モル/分、さらに、シクロペンタジエニルマグネシウム  
25 （Cp2Mg）を0.1  $\mu$ モル/分供給して、p型GaNガイド層33を堆積させる。

次に、TMAを上記n型AlGa<sub>0.9</sub>Nクラッド層12を形成する場合の流量と同じ流量で追加し、p型AlGa<sub>0.9</sub>Nクラッド層14を堆積させる。その後、TMAの供給のみを停止し、p型Ga<sub>0.9</sub>Nコンタクト層15を堆積させる。

次に、TMGおよびCp<sub>2</sub>Mgの供給を停止し、基板温度を600℃に降温した後、再びTMG、TM<sub>0.1</sub>IおよびCp<sub>2</sub>Mgを供給してp型In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N(0 < x < 1)からなる中間層31(厚さ: 0.01μm~1μm程度)を堆積させる。p型InGa<sub>0.9</sub>N中間層31のバンドギャップが小さいので、p型InGa<sub>0.9</sub>N中間層31とその上に形成されるp型電極(Pt)との間のショットキー障壁を低減することができ、大幅に抵抗を低減することができる。

p型InGa<sub>0.9</sub>N中間層31は、p型InGa<sub>0.9</sub>Nを堆積後、500℃程度で70 Torrの減圧水素雰囲気中で熱処理を行うことにより形成できる。減圧の水素雰囲気中であれば、400℃以上の熱処理で、p型不純物の活性化が図れる。窒素原子の解離を抑制することを考慮すると、熱処理温度は、500℃程度の低温が好ましい。

その後、アンモニアと水素の混合雰囲気中で、基板を500℃まで冷却した後、アンモニアの供給を停止し、水素雰囲気中で5分間熱処理を行う。

最後に、n型SiC基板410側に、チタン(Ti)を用いてn型電極418を、p型InGa<sub>0.9</sub>N中間層31側に白金(Pt)を用いてp型電極417を形成する。Ptを選んだのは、Ptは仕事関数が大きいのので、p型InGa<sub>0.9</sub>N層31との障壁を小さくできるためである。

上記のように作製した窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に、電流を注入しレーザ発振させると、動作電圧は5Vという低い値である。一方、従来の発光素子によると、動作電圧は30V程度である。すなわち、本実施形態によると、発光素子の動作電圧は大幅に低減できる。

本実施形態のように、n型SiC基板410の上に、低抵抗なn型AlNバッファ層411を設け、導電性を有する基板410の裏面に電極418を形成して

いる。このことによって、従来のように、 $n$ 側電極を形成するために、基板上にエピタキシャル成長させた半導体多層膜をエッチングする必要がなくなる。

上記第2の実施形態および本実施形態において、炭化珪素基板が用いられていたが、本発明は、これに限定されない。炭化珪素基板のかわりに、シリコン基板を用い、シリコン基板の表面に、炭化処理によって炭化珪素膜が形成されればよい。また、シリコン基板が、 $(111)$ 面から $3.5$ 度程度で $[110]$ 方向に傾斜すれば、炭化珪素基板が用いられる場合と同様な効果が得られる。

また、これまでの説明において、活性層は $\text{InGaIn}$ からなるバルクまたは $\text{InGaIn}$ 単一量子井戸であるが、本発明はこれに限定されない。活性層は、図17に示されるように、 $\text{InGaIn}$ 系多重量子井戸 (multi quantum well) であってもよい。多重量子井戸型発光素子の方が、発光素子の高性能化を図れる。

多重量子井戸型発光素子の製造については、上記説明した方法が用いられる。 $\text{InGaIn}$ 系多重量子井戸発光素子は、次のように形成される。基板上に形成された $n$ 型 $\text{AlGaIn}$ クラッド層 (厚さ:  $0.5\ \mu\text{m}$ 程度) の上に、 $n$ 型 $\text{GaIn}$ ガイド層 (厚さ:  $0.1\ \mu\text{m}$ 程度) を成長させ、さらに、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{In}$ ウエル層 (厚さ:  $30\ \text{\AA}$ 程度) と、 $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{In}$ バリア層 (厚さ:  $50\ \text{\AA}$ 程度) とを交互に9回繰り返して成長させ、その後10番目の $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{In}$ ウエル層を成長させる。次に、10番目の $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{In}$ ウエル層上に順次、アンドープ $\text{GaIn}$ キャップ層 (厚さ:  $10\sim30\ \text{\AA}$ 程度)、 $p$ 型 $\text{GaIn}$ ガイド層 (厚さ:  $0.1\ \mu\text{m}$ 程度)、 $p$ 型 $\text{AlGaIn}$ クラッド層 (厚さ:  $0.5\ \mu\text{m}$ 程度)、および $p$ 型 $\text{GaIn}$ コンタクト層 (厚さ:  $0.3\ \mu\text{m}$ 程度) を成長させる。

(第5の実施形態)

以下に、第5の実施形態として、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を説明する。本実施形態の発光素子において、 $p$ 型 $\text{GaIn}$ ガイド層および $p$ 型 $\text{AlGaIn}$ クラッド層の $p$ 型ドーパントとして、 $\text{Mg}$ の代わりに、炭素 ( $\text{C}$ ) が用いられている点で、上記実施形態の発光素子と異なる。

p型GaNガイド層の形成は、TMGを20 $\mu$ モル/分、プロパンを0.5 $\mu$ モル/分供給して行う。p型AlGaNクラッド層の形成は、TMAを2 $\mu$ モル/分、TMGを20 $\mu$ モル/分、プロパンを0.5 $\mu$ モル/分供給して行う。その他の堆積条件は、上記実施形態の場合と同一である。

- 5      図18は、p型GaNガイド層およびInGaN活性層におけるp型不純物濃度のデプスプロファイルを示す。図18に示されるように、従来の発光素子において、p型不純物であるMgは、GaNガイド層の成長中に活性層側へ拡散してしまう。一方、本実施形態の発光素子において、p型不純物である炭素は、GaNガイド層の成長中に活性層側へほとんど拡散していない。炭素は、良好なp型ドーパントであることが分かる。
- 10

- また、p型AlGaNクラッド層に対しても、p型ドーパントとして炭素を用いることによって、p型ドーパントがGaNガイド層を介して活性層へ拡散することが防止し、デバイスの信頼性を向上させることができる。なお、GaNガイド層がアンドープの場合、AlGaNクラッド層だけに、炭素をドーピングしてもよい。さらに、炭素をp型ドーパントとするのは、傾斜基板が用いられている発光素子の場合だけでなく、(0001)ジャスト基板が用いられている発光素子の場合でも有効である。
- 15

#### 産業上の利用可能性

- 20      本発明によれば、次の効果が得られる。

(1) 基板上に、配向性および表面平坦性に優れた高い品質のGaN単結晶層が作製できる。このGaN単結晶層上に、窒化ガリウム系半導体多層膜を堆積した場合、高い品質の多層膜の成長が可能である。このため、高い効率の発光素子を作製することができる。

- 25      (2) 200℃程度の低い温度で、バッファ層を構成するn型AlN多結晶層を堆積できるので、n型AlN多結晶層の上に、より緻密なGaN単結晶の核を

形成できる。このため、高い配向性を有するGaN単結晶層が成長できる。

(3) 炭化珪素基板は(0001)面から[11-20]方向に傾斜している  
ので、優れた表面平坦性を有するGaN単結晶層を基板上に成長できる。さらに、  
炭化珪素基板上に形成されたp型AlGaN層において、Alの組成が増える場  
5 合に、p型ドーパントの取り込まれ効率が低下することが抑制できる。

(4) Siをドーブしたn型AlNバッファ層を用いることにより、電気抵抗  
を小さくできる。しかも、n型SiC基板側に直接n側電極を形成できるので、  
発光素子の作製において、大幅に工程を簡素化できる。

(5) InGaN活性層の上に、アンドープGaNキャップ層が形成されてい  
10 るので、InGaN活性層/p型GaNガイド層、またはInGaN活性層/p  
型AlGaNクラッド層の界面の急峻性を向上できる。このため、欠陥を低減で  
き、発光素子の効率および信頼性が飛躍的に向上する。

(6) InGaN活性層に対して熱処理を行うことにより、InGaN活性層  
の配向性が向上する。このため、本発明による発光素子の発光効率は、従来の発  
15 光素子のそれより10倍以上に増大する。

(7) p側電極の下にp型InGaN層が設けられているので、p側電極のコ  
ンタクト抵抗を低減でき、発光素子の動作電圧を1/6程度に低減できる。

(8) p型AlGaNクラッド層のp型ドーパントとして炭素を用いることに  
よって、InGaN活性層にドーパントが拡散することが抑制できるので、発光  
20 素子の信頼性および発光効率を大幅に向上できる。

## 請求の範囲

1. 基板の上に、第1の温度範囲で、窒化物多結晶層を形成する工程と、  
該窒化物多結晶層の上に、第2の温度範囲で、窒化ガリウム単結晶の核層を形  
5 成する工程と、  
第3の温度範囲で、該窒化ガリウム単結晶の核層の結晶が、該基板の表面に平  
行な方向に互いにつなぐように、該窒化ガリウム単結晶の核層を成長させる工程  
と、  
第4の温度範囲で、該窒化ガリウム単結晶の核層を、該基板の表面に垂直な方  
10 向に成長させる工程と、  
を包含する窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。
2. 前記第2の温度範囲、前記第3の温度範囲および前記第4の温度範囲は、  
前記第1の温度範囲より高い、請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の  
15 製造方法。
3. 前記第2の温度範囲は1000℃以下である、請求項1に記載の窒化ガリ  
ウム系化合物半導体の製造方法。
- 20 4. 前記第4の温度範囲は前記第3の温度範囲より高く、該第3の温度範囲は  
前記第2の温度範囲高い、請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造  
方法。
- 25 5. 前記基板はサファイアから形成されている、請求項1に記載の窒化ガリウ  
ム系化合物半導体の製造方法。



6. 前記窒化物多結晶層は、窒化アルミニウムを含んでおり、ECR-CVD法またはECRスパッタ法で形成する、請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

5        7. 前記窒化物多結晶層は、 $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) を含んでおり、MOVPE法で形成する、請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

10       8. 炭化珪素基板の表面に、導電性を有する窒化アルミニウム層を形成する工程と、

      該窒化アルミニウム層の上部に、窒化ガリウム系化合物半導体積層構造体を形成する工程と、

      を包含する、窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方法。

15       9. 前記炭化珪素基板の前記表面は、該炭化珪素基板の(0001)面から、第1の角度で[11-20]方向に傾斜している、請求項8に記載の窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方法。

20       10. 前記第1の角度は、約 $1^\circ$ から $18^\circ$ までである、請求項8に記載の窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方法。

      11. 前記第1の角度は、約 $5^\circ$ から $12^\circ$ までである、請求項8に記載の窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方法。

25       12. 前記窒化アルミニウム層を形成する工程は、約 $800^\circ\text{C}$ から $1200^\circ\text{C}$ までの温度で行う、請求項8に記載の窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方

法。

13. 前記窒化アルミニウム層は単結晶からなっている、請求項8に記載の窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方法。

5

14. 前記窒化アルミニウム層の上に、窒化ガリウム単結晶層を形成する工程をさらに包含する、請求項8に記載の窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方法。

10 15. 前記窒化アルミニウム層中に、不純物としてシリコンがドーブされている、請求項8に記載の窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方法。

16. 炭化珪素基板と、  
該炭化珪素基板の表面に形成された導電性を有する窒化アルミニウム層と、  
15 該窒化アルミニウム層の上に設けられた、窒化ガリウム系化合物半導体積層構造体と、  
を備えている、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

17. 前記炭化珪素基板の前記表面は、該炭化珪素基板の(0001)面から、  
20 第1の角度で[11-20]方向に傾斜している、請求項16に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

18. 前記第1の角度は、約1°から18°までである、請求項16に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

25

19. 前記第1の角度は、約5°から12°までである、請求項16に記載の窒

化ガリウム系化合物半導体発光素子。

20. 前記積層構造体の上方に設けられた電極をさらに備えており、

5 該積層構造体と該電極との間に、前記基板の導電型と反対の導電型を有する  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) 層が設けられている、請求項16に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

21. 前記電極は白金から形成されている、請求項20に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

10

22. 基板上に設けられた、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < z \leq 1$ 、 $x+y+z=1$ ) 活性層を含む窒化ガリウム系化合物半導体積層構造体を備えた窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法であって、

第1の温度範囲で、該活性層を形成する工程と、

15 該活性層の上に、 $\text{In}$ の蒸発を抑制するための $\text{GaN}$ キャップ層を形成する工程と、

該第1の温度範囲より高い第2の温度範囲で、該活性層に対して熱処理を行う工程と、

を包含する、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法。

20

23. 前記 $\text{GaN}$ キャップ層を形成する工程は、前記第1の温度範囲で行う、請求項22に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法。

24. 前記 $\text{GaN}$ キャップ層を形成する工程は、前記第1の温度範囲から前記  
25 第2の温度範囲まで昇温しながら行う、請求項22に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法。

25. 前記GaNキャップ層の厚さは、約1nm以上10nm以下である、請求項22に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法。

5        26. 前記第1の温度範囲は約500～800℃、前記第2の温度範囲は1000℃以上である、請求項22に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法。

10       27. 基板上に設けられた、 $Al_xGa_yIn_zN$  ( $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < z \leq 1$ 、 $x+y+z=1$ ) 活性層を含む窒化ガリウム系化合物半導体積層構造体を備えた窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、

該活性層の上に、Inの蒸発を抑制するためのGaNキャップ層が形成されている、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

15       28. 前記GaNキャップ層の厚さは、約1nm以上10nm以下である、請求項27に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

29. 基板上に設けられた窒化ガリウム系化合物半導体積層構造体を備えた窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、

20       該積層構造体は、活性層と、該活性層を挟む1対のp型クラッド層およびn型クラッド層とを備えており、

該p型クラッド層のp型ドーパントとして炭素が用いられている、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

25       30. 前記活性層と前記p型クラッド層との間に、p型ガイド層が設けられており、該p型ガイド層のp型ドーパントとして炭素が用いられている、請求項2

9に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

1

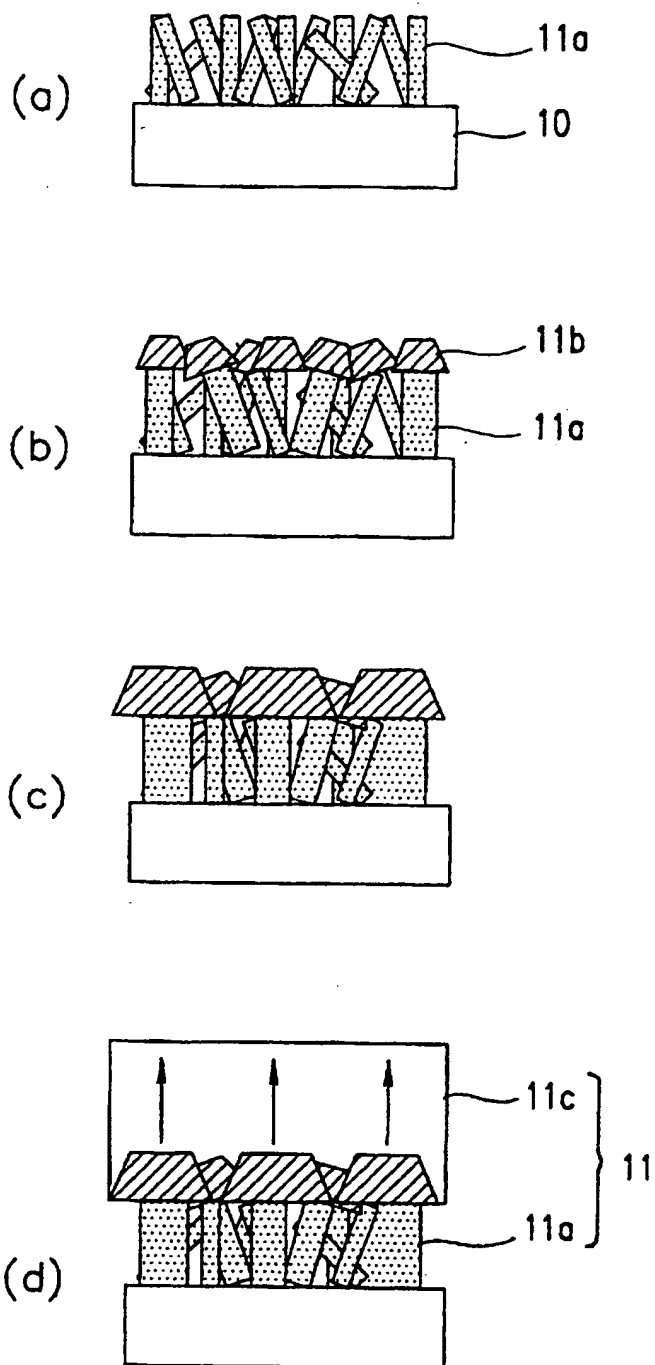


図2

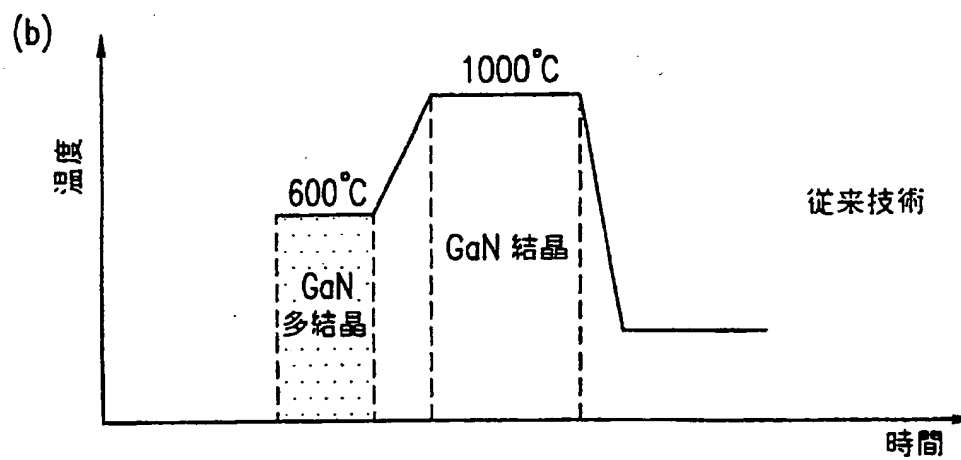
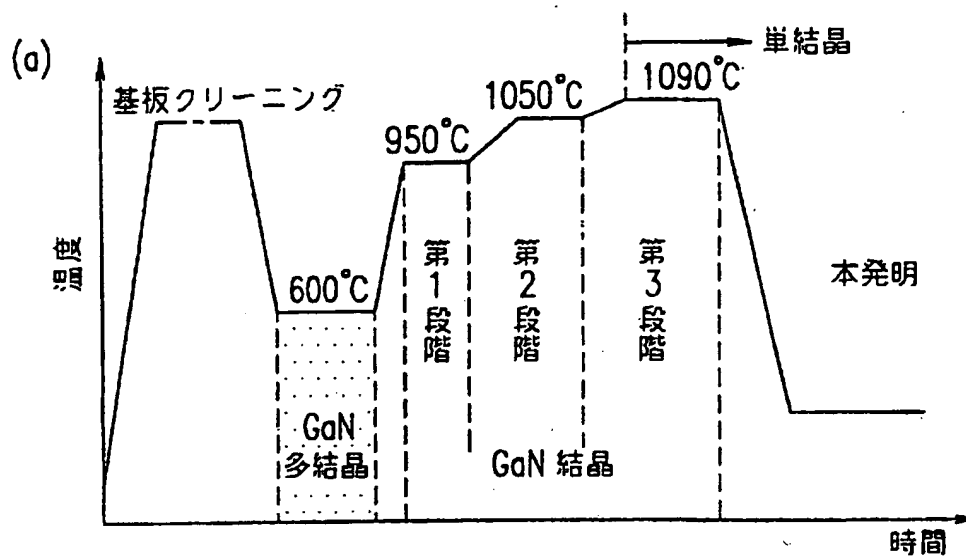


図 3

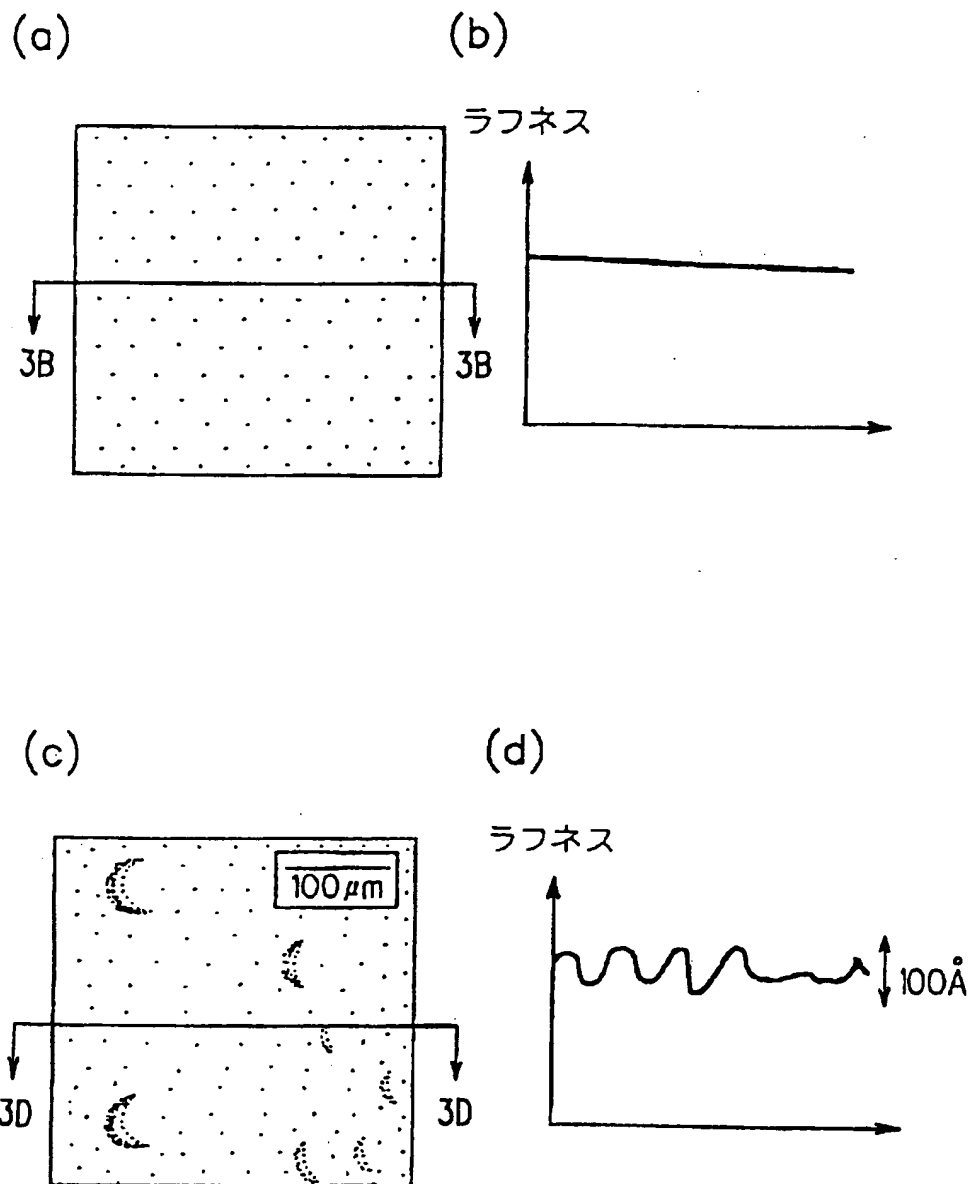
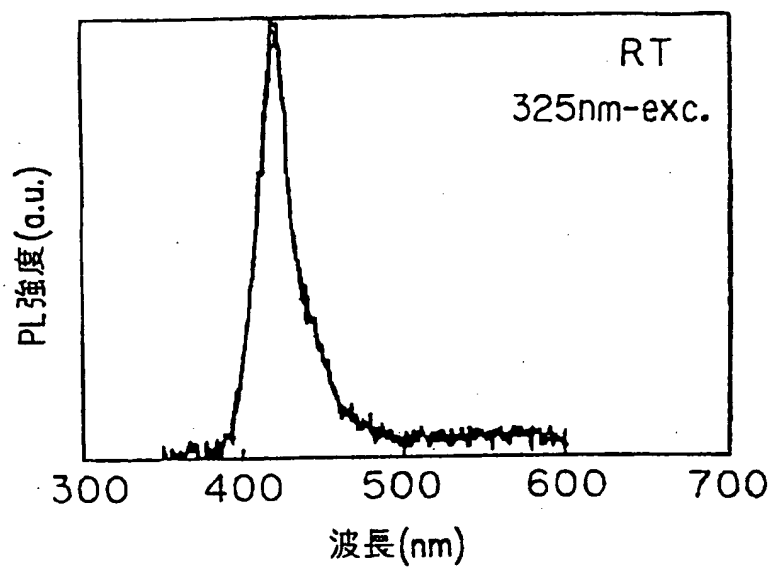




図 4

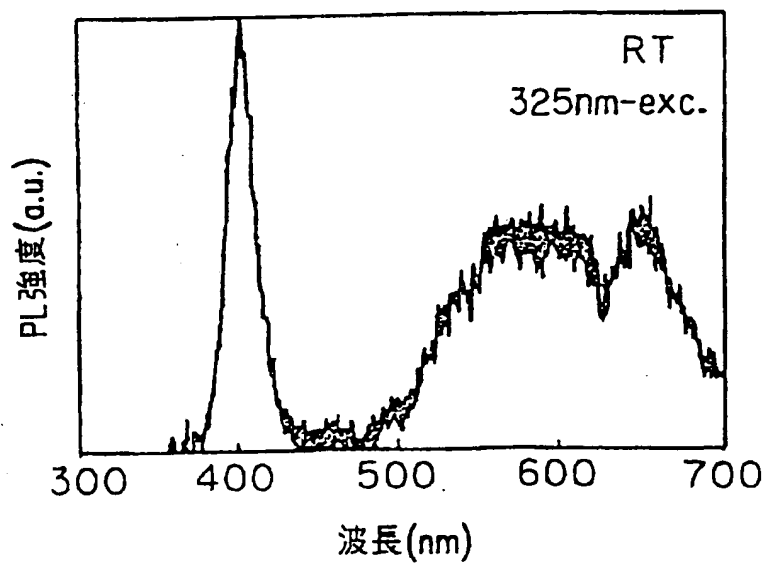
(a)

本発明



(b)

従来技術



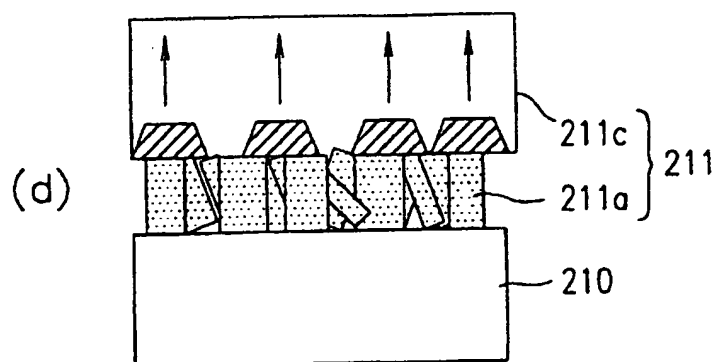
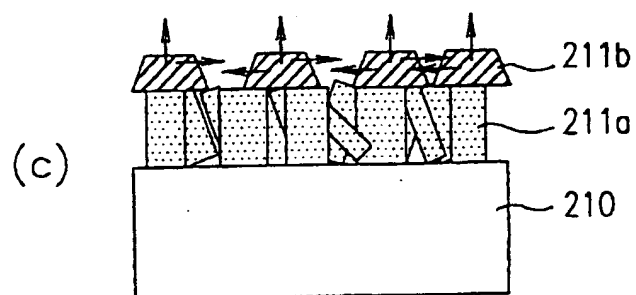


図 6

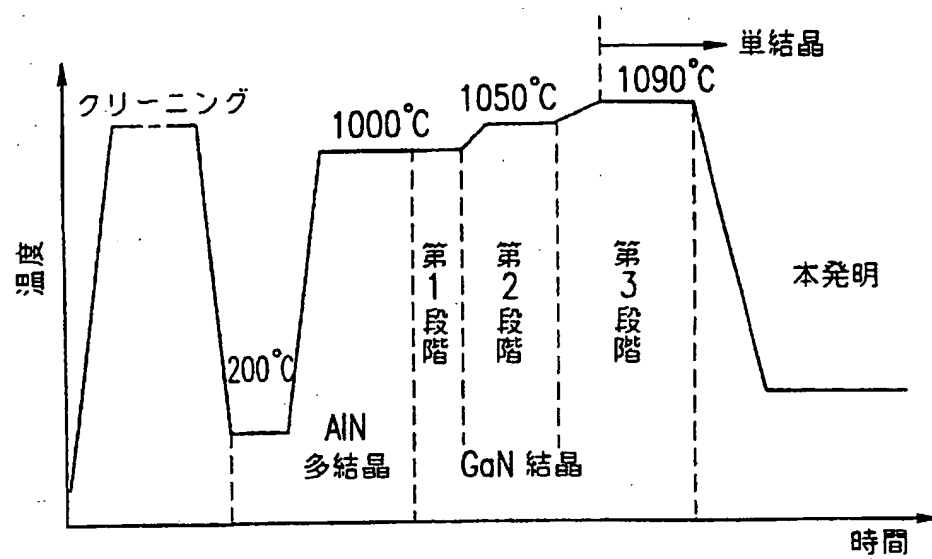


図 7

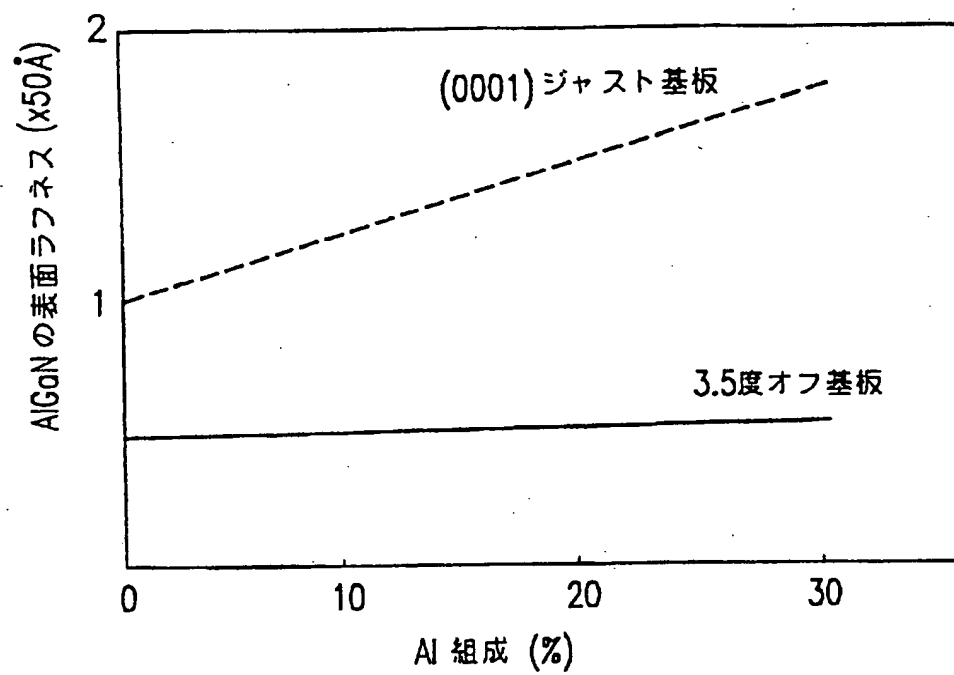


図 8

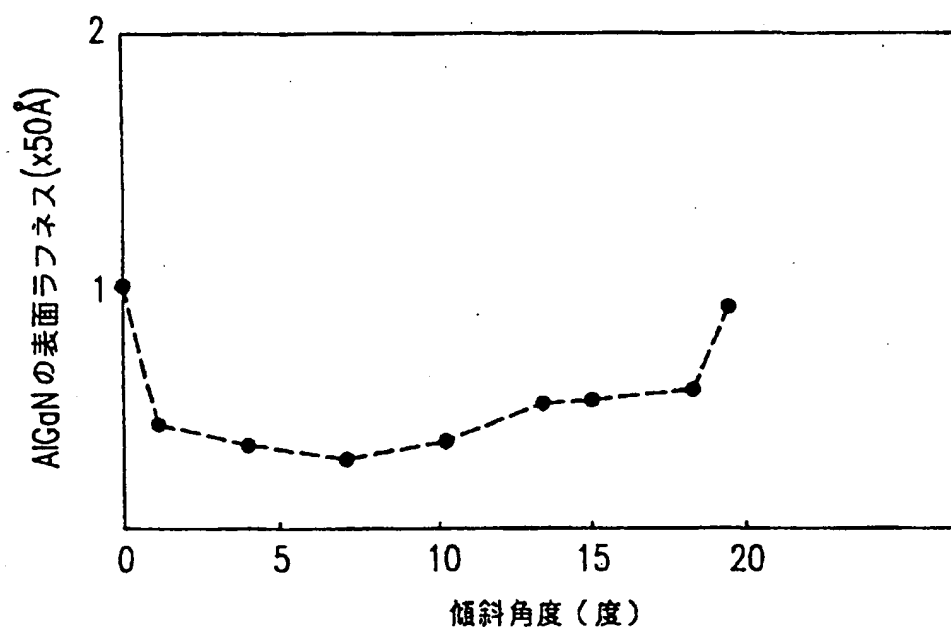


図9

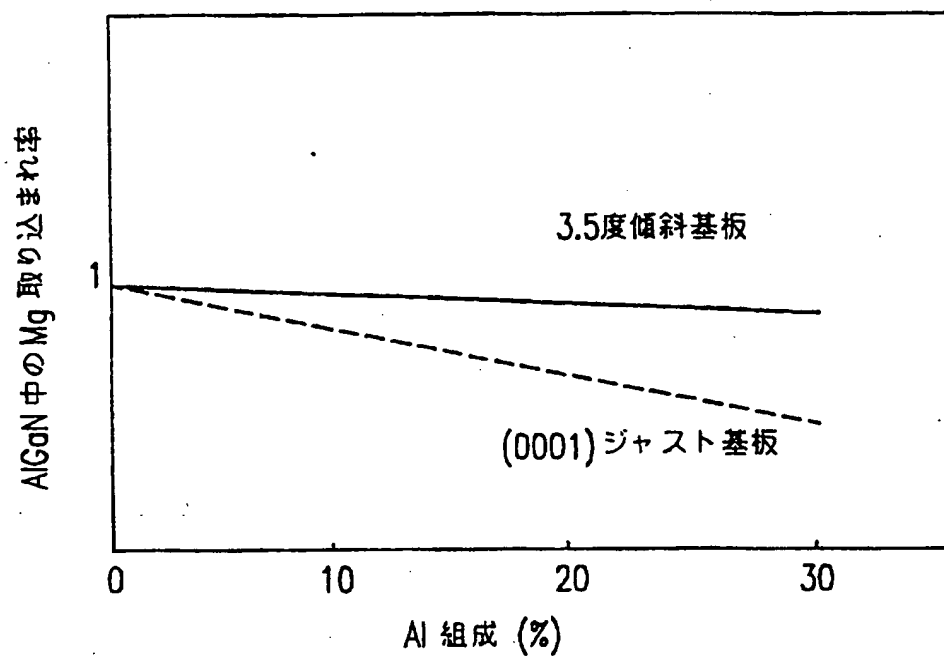
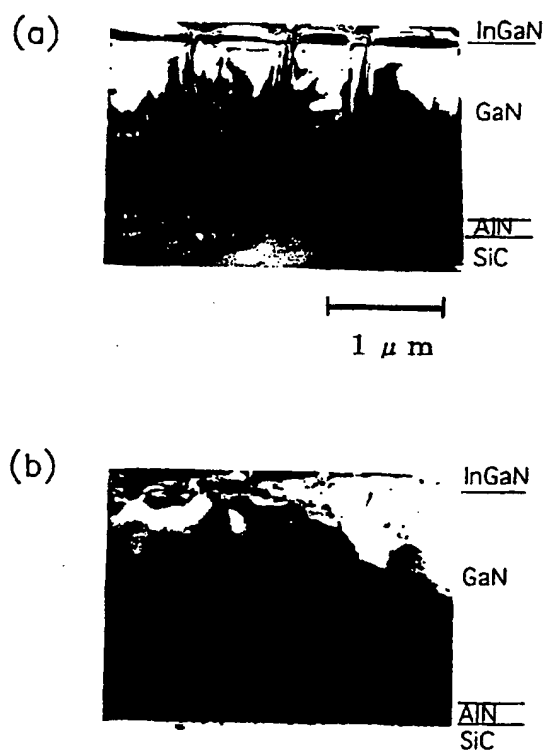


図 10



11

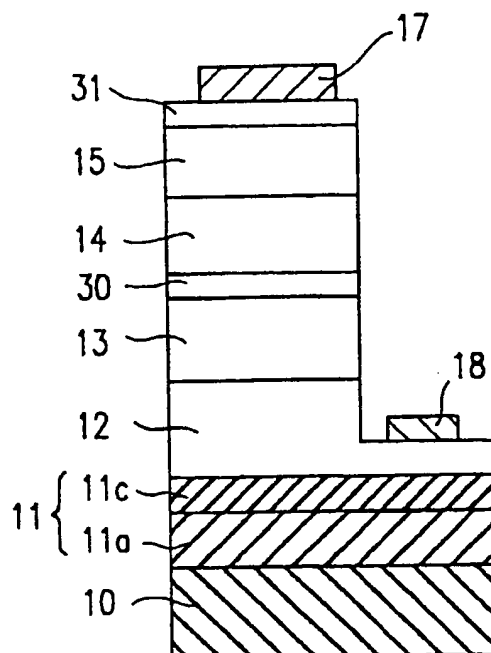
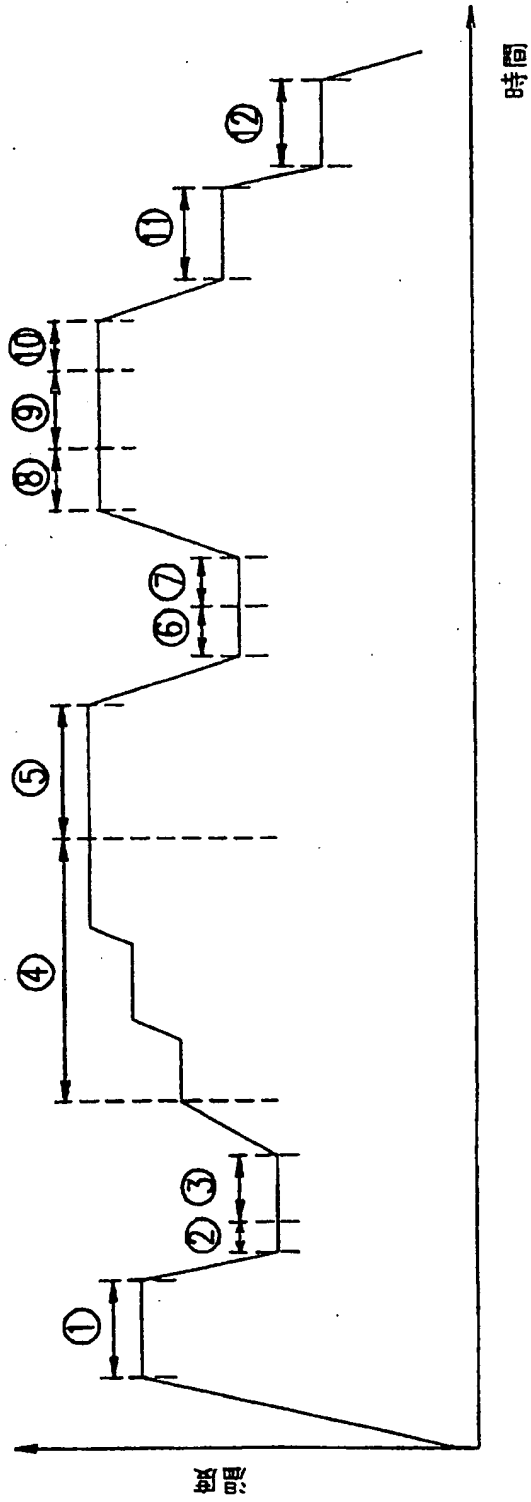


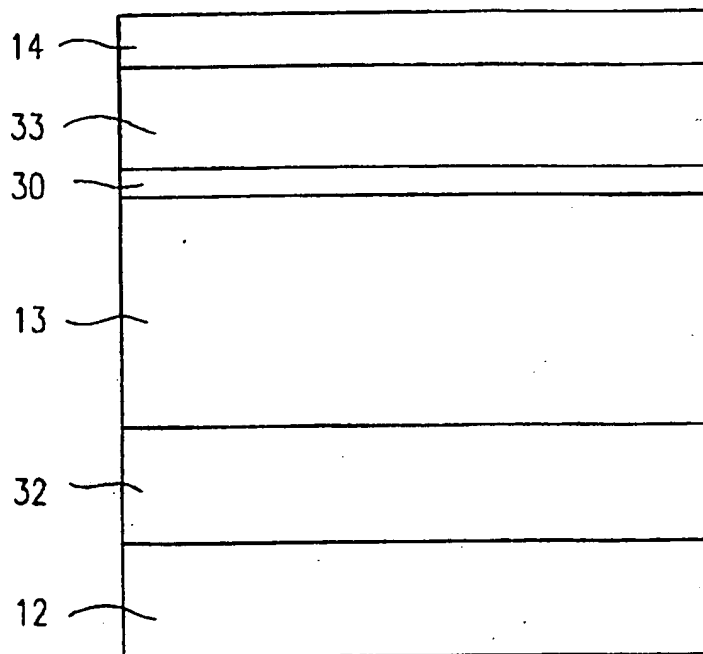


图12



13

(a)



(b)

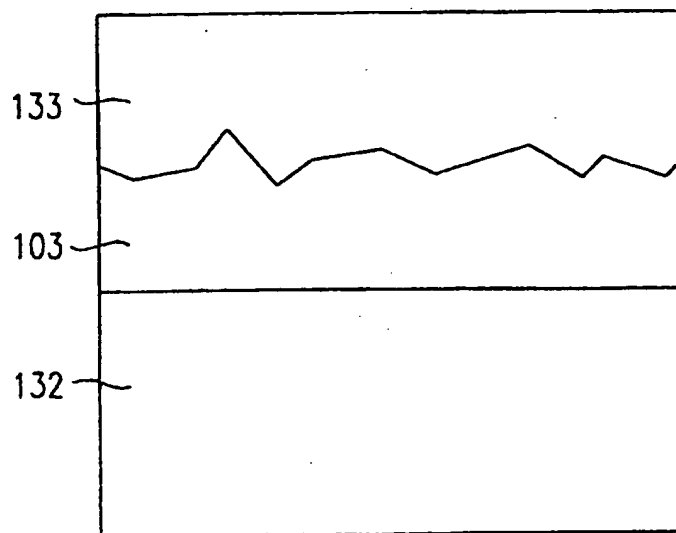


図 14

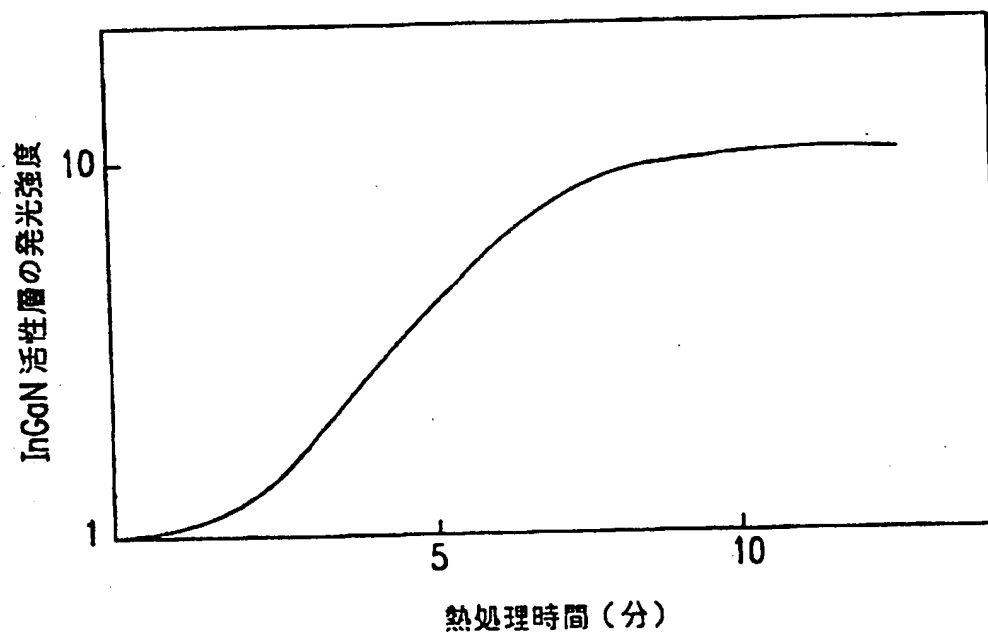
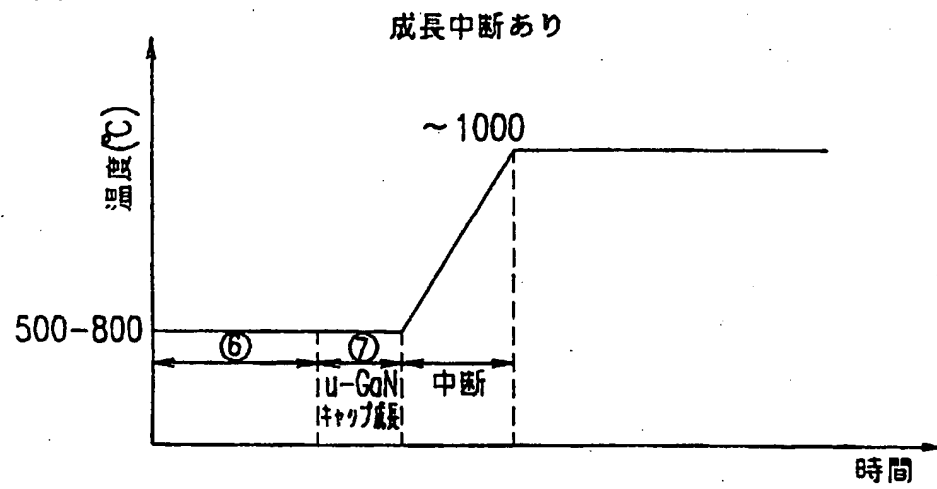


図 15

(a)



(b)

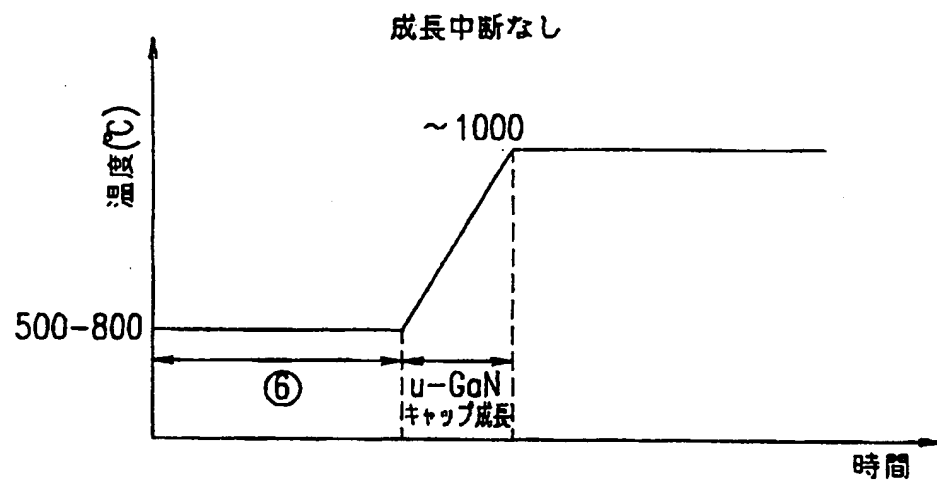


図 16

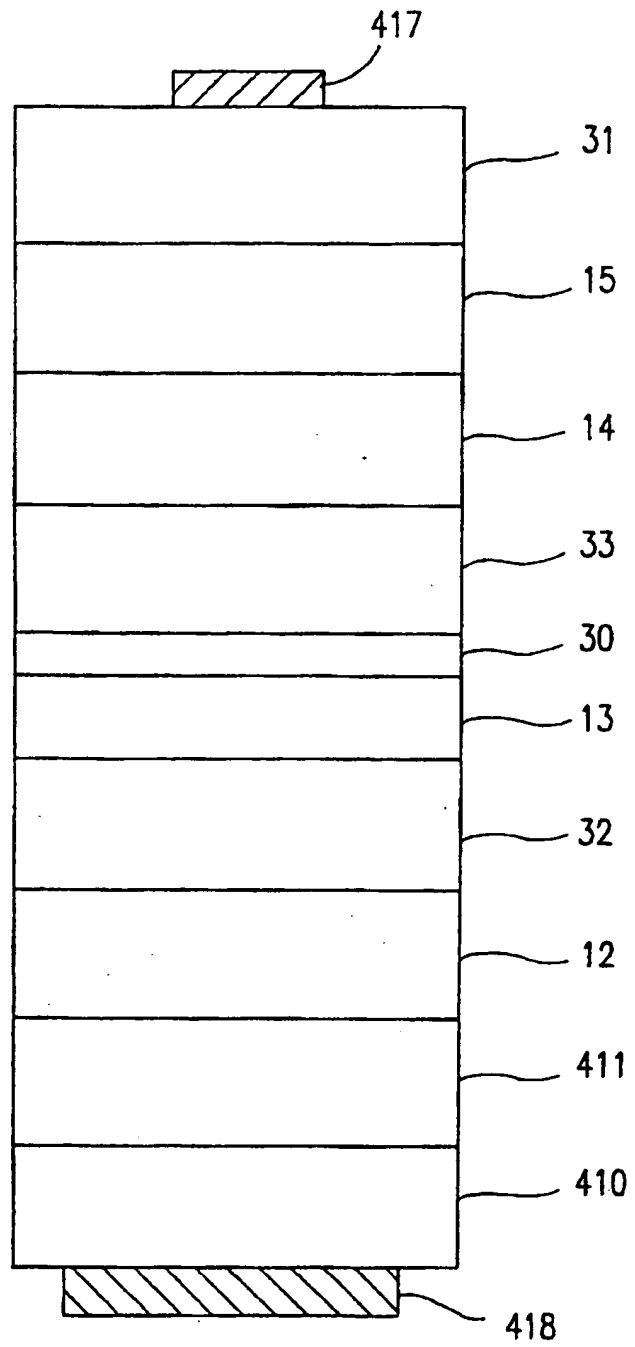


図 17

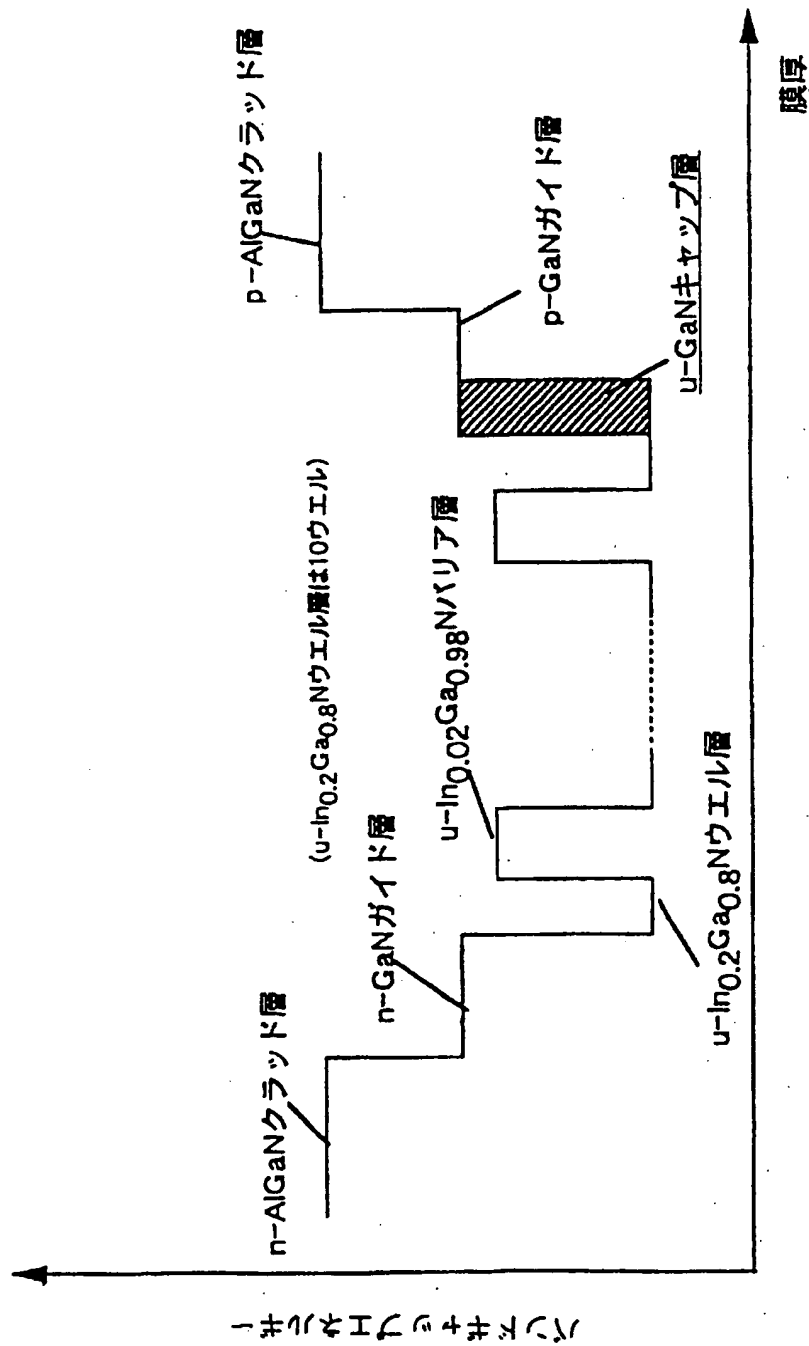


図 18

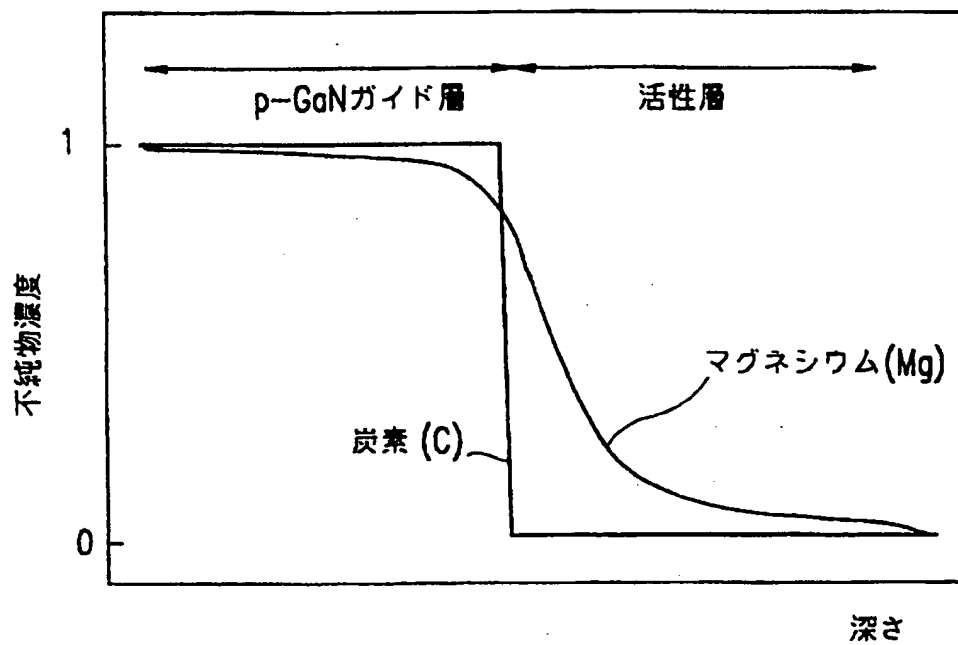
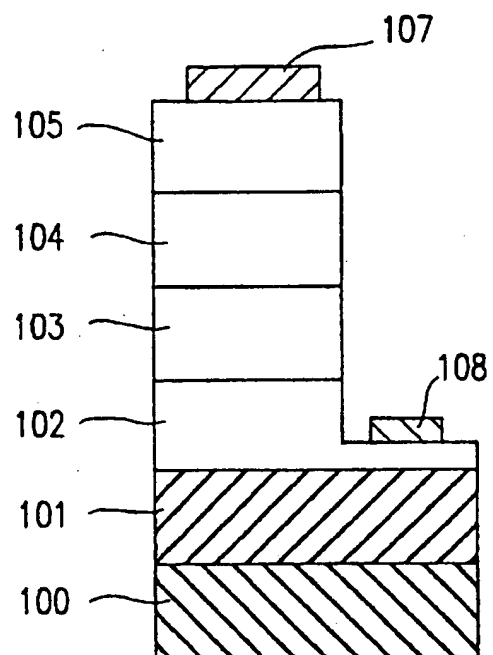


図 19





20

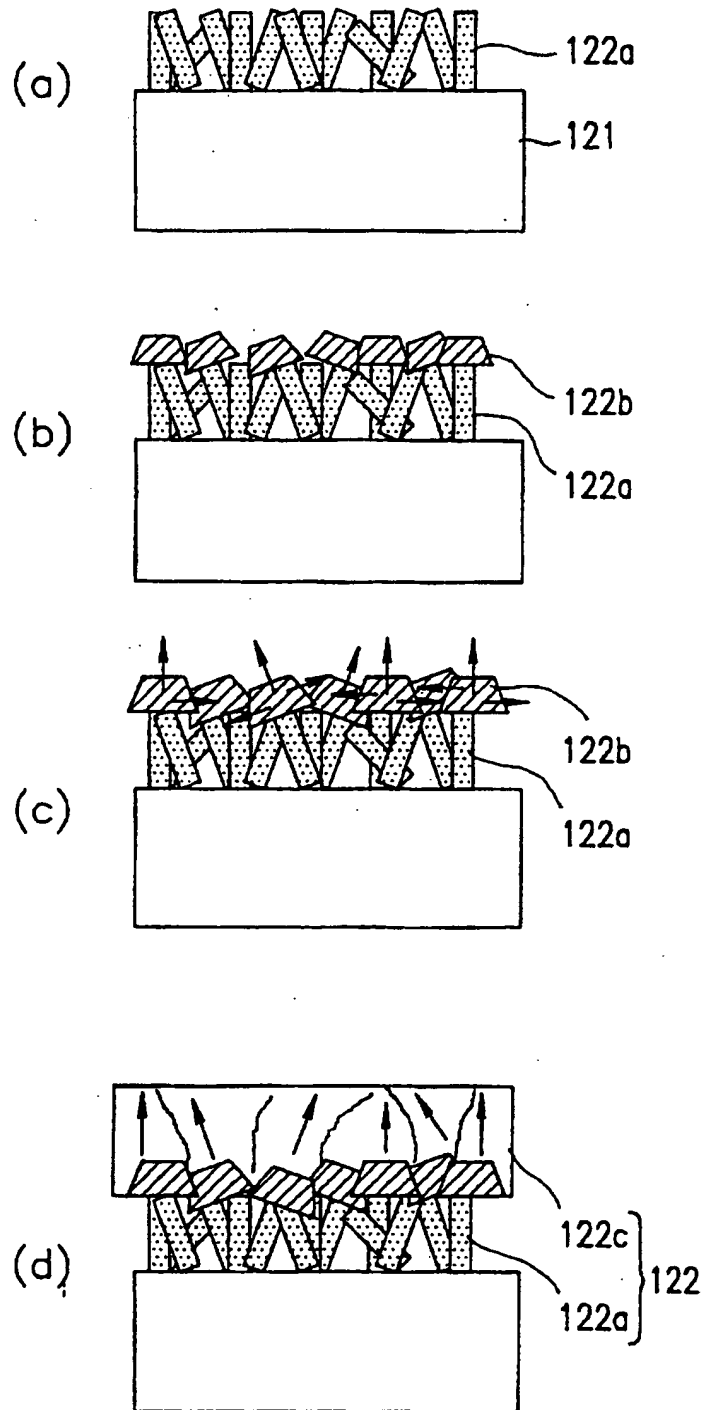
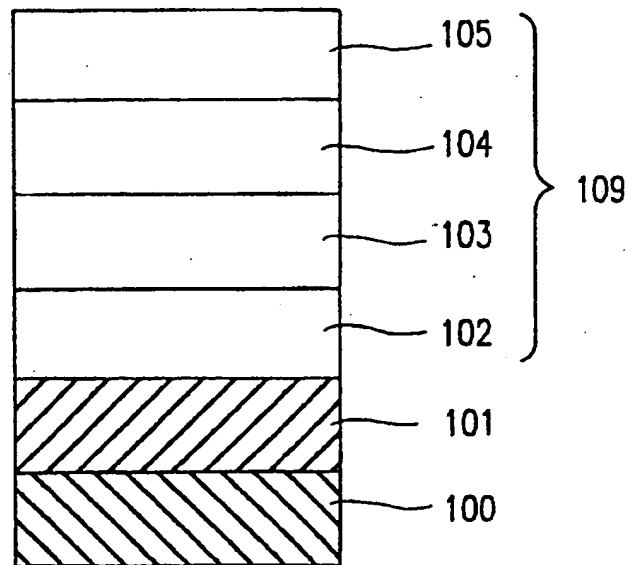


図 21



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00056

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1992 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 05-206513, A (Sharp Corp.), August 13, 1993 (13. 08. 93), Paragraph (0015); Fig. 1 Paragraph (0008) (Family: none)	8, 16 12 - 15 20 - 21
X Y	JP, 07-254751, A (Toshiba Corp.), October 3, 1995 (03. 10. 95), Paragraph (0025) Paragraphs (0016) to (0018) (Family: none)	8, 16 12 - 15 20 - 21
Y	JP, 06-268259, A (Nichia Chemical K.K.), September 22, 1994 (22. 09. 94), Paragraphs (0008) to (0014); Fig. 1 (Family: none)	22 - 30
Y	JP, 08-8185, A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), January 12, 1996 (12. 01. 96), Paragraph (0019)	22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 19, 1997 (19. 05. 97)

Date of mailing of the international search report

May 27, 1997 (27. 05. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00056

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	(Family: none) JP, 07-249795, A (Toshiba Corp.), September 26, 1995 (26. 09. 95), Paragraphs (0007) to (0010) (Family: none)	22 - 28
Y	JP, 05-29220, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), February 5, 1993 (05. 02. 93), Paragraph (0011) (Family: none)	29
Y	JP, 03-218625, A (President of Nagoya University), September 26, 1991 (26. 09. 91), Page 1, lower right column, line 14 to page 2, upper left column, line 4 (Family: none)	29

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/00056

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01L 33/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01L 33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1996

日本国登録実用新案公報 1992-1996

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 05-206513, A (シャープ株式会社), 13. 8月. 1993 (13. 08. 93), 段落番号 [0015], 第1図, 段落番号 [0008], (ファミリーなし)	8, 16 12-15 20-21
X Y	JP, 07-254751, A (株式会社東芝), 03. 10月. 1995 (03. 10. 95), 段落番号 [0025], 段落番号 [0016] - [0018], (ファミリーなし)	8, 16 12-15 20-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 05. 97

国際調査報告の発送日

27.05.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉野 三寛 印

2K

9010

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 06-268259, A (日亜化学工業株式会社), 22. 9月. 1994 (22. 09. 94), 段落番号 [0008] - [0014], 第1図, (ファミリーなし)	22-30
Y	J P, 08-8185, A (古河電気工業株式会社), 12. 1月. 1996 (12. 01. 96), 段落番号 [0019], (ファミリーなし)	22
Y	J P, 07-249795, A (株式会社東芝), 26. 9月. 1995 (26. 09. 95), 段落番号 [0007] - [0010], (ファミリーなし)	22-28
Y	J P, 05-29220, A (旭化成工業株式会社), 05. 2月. 1993 (05. 02. 93), 段落番号 [0011], (ファミリーなし)	29
Y	J P, 03-218625, A (名古屋大学長), 26. 9月. 1991 (26. 09. 91), 第1頁, 右下欄, 14行目-第2頁, 左上欄, 第4行目, (ファミリーなし)	29

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**